

Aging 과정 중 하이드록시프로필화 쌀전분의 동적 레올로지 특성

최혜미 · 유병승*
 동국대학교 식품공학과

Dynamic Rheological Properties of Hydroxypropylated Rice Starches during the Aging Process

Hye-Mi Choi and Byoungseung Yoo*

Department of Food Science and Technology, Dongguk University

Abstract The effect of molar substitution (MS, 0.030-0.118) on the dynamic rheological properties of hydroxypropylated rice starch pastes (5%, w/w) was investigated by small-deformation oscillatory measurements during aging. The magnitudes of storage (G') and loss (G'') moduli measured at 4°C before aging increased with an increase in MS in the range of 0.030-0.118, while those of $\tan \delta$ (the ratio of G''/G') decreased. The G' values of hydroxypropylated rice starches, as a function of aging time (10 hr) at 4°C, increased rapidly at the initial stage, and then reached a plateau region at shorter aging times. However, for the native starch, the plateau values were not observed for G' after a long aging time. Increasing the MS resulted in a decrease in plateau values. The rate constant (K) for structure development during aging was described by first-order kinetics. The K values of hydroxypropylated rice starches at 0.086 and 0.118 MS were much lower than the K value at 0.030 MS.

Key words: Hydroxypropylation, rice starch, rheology, storage modulus

서 론

전분은 옥수수, 쌀, 밀, 감자, 고구마 등의 식물에서 얻어지는 가장 풍부한 천연원료 중의 하나로 전 세계적으로 사람들에게 70-80%의 에너지를 공급한다. 전분은 영양학적 측면에서 뿐만 아니라 팽윤, 호화, 겔화, 노화 등 전분만이 가지고 있는 다양한 물리적 현상을 이용하여 식품의 안정성, 물성 등에 영향을 미치며, 스프나 소스 같은 식품에서 농후화 작용, 조직감 특성을 개선하는 등 중요한 역할을 한다(1). 그러나 천연전분은 낮은 전단응력과 열저항을 가지며, 노화가 쉽게 진행되어 식품산업에서 다양한 용도로 사용되지 못하고 있다. 또한 전분식품(starch-based products)의 경우 장기간 저장하는 동안 아밀로펙틴의 구조전개과정(재결정)으로 인해 바람직하지 않은 레올로지 특성 변화를 초래한다. 그러나 화학적으로 전분을 변성시키면 천연전분이 원래 갖고 있는 성질을 개선할 수 있을 뿐 아니라 새로운 성질을 갖게 되어 최종생산물의 레올로지 특성을 개선할 수 있다(2,3).

하이드록시프로필화는 알칼리 촉매 하에서 propylene oxide를 첨가하여 glucose단위 2번 탄소위치에 하이드록시프로필기를 치환시켜 제조하는 방법으로써 하이드록시프로필기에 의해 전분입자의 내부 결합이 약해져서 호화온도가 낮아지고 노화가 억제된다. 특히 하이드록시프로필화는 냉해동 및 저온저장시 안정성을

증진시키는 효과를 가지고 있어 하이드록시프로필화 전분은 냉장, 냉동식품에 주로 사용되고 있다(4-7).

하이드록시프로필화 전분에 대한 물리화학적 특성에 관한 연구는 광범위하게 진행되어 왔으나, 레올로지 특성에 관한 연구는 매우 미비하다. Kaur 등(8)과 Morikawa와 Nishinari (9,10)에 의한 하이드록시프로필화 감자 전분의 동적 레올로지 연구를 제외하고는 대부분 하이드록시프로필화 전분의 레올로지 연구는 Rapid Visco Analyzer와 Brabender Amylograph를 하여 감자전분(11), sago 전분(12), 옥수수전분(13-15), 쌀전분(15-17) 및 밀전분(18) 등에 대해 연구되어 왔다.

일반적으로 동적 점탄성 측정은 정밀도가 높은 레오미터를 사용하여 구조파괴 없이 전분호화액의 점탄특성 정보를 제공하여 준다. 그러나 지금까지 하이드록시프로필화 쌀전분에 대해 aging 과정 중 점탄특성의 변화에 관한 연구는 수행된 바가 없으며, 특히 치환도(molar substitution, MS)가 하이드록시 프로필화 쌀전분의 레올로지 특성에 미치는 영향에 관한 연구는 전무하다. 치환도에 따른 쌀전분 레올로지 특성 연구는 전분 내에서 치환도가 미치는 영향, 전분의 기능적 특성개선, 그리고 특정 변성전분 제조를 위한 중요한 정보를 제공하여 준다. 따라서 본 연구에서는 치환도를 달리하여 제조된 하이드록시프로필화 쌀전분을 장시간 aging하는 동안 동적 점탄 특성을 측정함으로써 치환도가 하이드록시프로필화 쌀전분의 노화안정성에 미치는 영향을 관찰하였다.

재료 및 방법

재료

쌀전분은 Bangkok Starch Industrial Co.(Nakompratom, Thailand)로부터 제공 받았으며, 하이드록시프로필화 쌀전분에 첨가되

*Corresponding author: Byoungseung Yoo, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, 3 Pil-dong, Chung-gu, Seoul 100-715, Korea

Tel: 82-2-2260-3368

Fax: 82-2-2264-3368

E-mail: bsyoo@dongguk.edu

Received August 16, 2007; accepted September 4, 2007

는 propylene oxide는 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA) 제품을 사용하여 실험하였다.

치환도를 달리한 하이드록시프로필화 쌀전분 제조

하이드록시프로필화 쌀전분은 Perera와 Hoover(19)의 방법을 약간 수정하여 제조하였다. 쌀전분을 고품분 대비 35% 현탁액으로 제조하며 40°C로 유지된 이중 반응조(3 L)에 10%의 Na₂SO₄를 포함한 증류수(780 mL)와 전분을 분산시키고 4% NaOH로 pH를 11.3으로 조절하였다. Propylene oxide를 전분 고품분 대비 0, 3, 6, 9%를 첨가하고 밀폐시킨 후 40°C 이중 반응조로 24시간 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 15% HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하였다. 중화된 현탁액은 증류수로 3회 수세, 탈수하고 40°C dry oven에서 10-13%의 수분함량을 가지도록 건조되었다. 건조된 시료는 분쇄되어 Sieve shaker(Model AS2000, Retsch GmbH & Co., Haan, Germany)를 이용하여 최종 125 µm를 통과한 시료를 사용하였다. 이들 시료의 치환도는 Rutenberg와 Solarek(20)의 방법에 의해 계산되었다.

전분호화액 제조

하이드록시프로필 함량에 따른 하이드록시프로필화 쌀전분 호화액은 Shon과 Yoo(21)의 방법에 따라 제조하였다. 전분 분산액(총 고품분 5%)은 상온에서 30분 동안 교반하여 제조하였으며, 이들 용액은 항온수조에서 자석교반기를 사용하여 교반하면서 95°C로 30분간 가열하였다. 가열이 끝난 시료는 즉시 Rheometer로 옮겨져서 하이드록시프로필화 쌀전분 호화액의 레올로지 특성이 측정되었다.

동적 점탄성 측정

동적 점탄성 측정은 95°C 전분호화액을 4°C로 설정된 TA Rheometer(AR 1000, TA Instruments Inc., New Castle, DE, USA)의 plate-plate system(직경: 4 cm, gap: 500 µm)을 사용하여 수행하였다. 수분증발을 방지하기 위해 시료의 가장자리를 paraffin oil로 얇게 둘러 측정하였으며, 동적 점탄성을 측정하기 전에 시료를 5분간 유지하였다. 실험에 앞서 선형 점탄성 구간을 결정하기 위해 6.28 rad/sec에서 % strain sweep을 수행하였으며 여기서 2%의 strain이 결정되었다. 동적 점탄성 실험은 0.63-62.8 rad/sec 범위 내에서 frequency sweep에 의하여 수행되었으며 저장탄성률(storage modulus G')과 손실탄성률(loss modulus G'')을 측정하였다. 동적 점탄성 측정 데이터는 TA Rheometer Data Analysis Software(V11.76)에 의해 계산되었다.

Aging 과정 중 동적 점탄성 변화 측정

Aging 과정 중 동적 점탄성 측정은 TA Rheometer의 plate-plate system(직경: 4 cm, gap: 500 µm)을 사용하여 수행하였다. 새로운 95°C 전분호화액을 즉시 4°C rheometer plate에 옮긴 다음 시료의 가장자리를 paraffin oil로 얇게 덮고 곧바로 G'을 10시간 동안 4°C에서 측정하였다. Aging하는 동안의 G'값은 6.28 rad/sec와 2%의 strain 조건하에서 관찰되었다. 모든 실험은 최소 2번 반복하여 수행되었으며, 측정결과는 이들 측정치의 평균값으로 표시되었다.

결과 및 고찰

동적 레올로지 특성

Fig. 1은 4°C에서 전분호화액의 진동수(angular frequency, ω)에 따른 저장탄성률 및 손실탄성률의 변화를 나타낸다. G'값은 고체

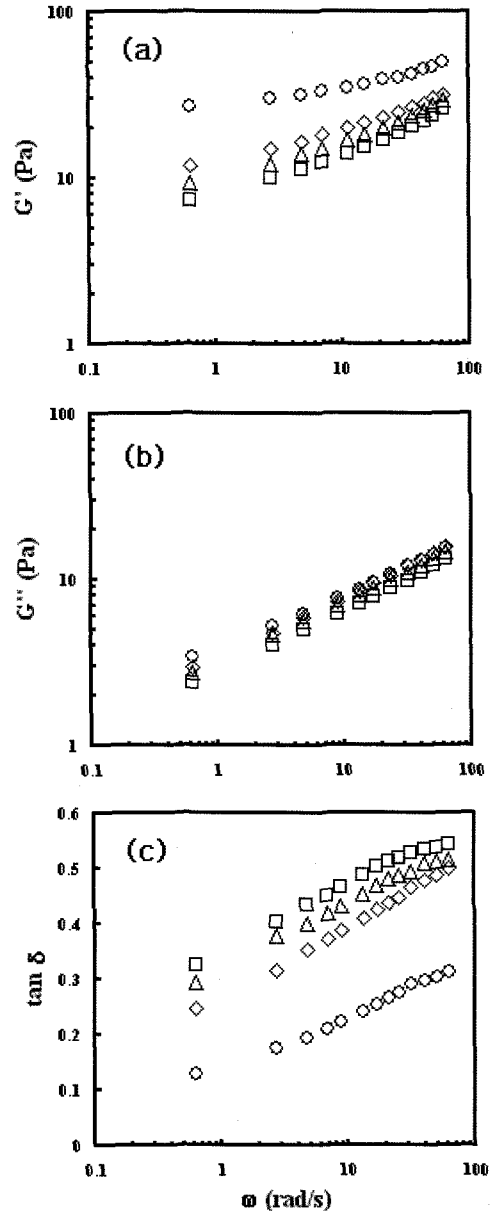


Fig. 1. Plots of log G', log G'', and tan δ versus log ω for hydroxypropylated rice starch at 4°C: (○) 0% (native), (□) 3% (0.030), (△) 6% (0.086), (◇) 9% (0.118). (a) G', (b) G'', and (c) tan δ.

성질이나 탄성 측정의 지표가 되며, 변형에 따른 에너지 측정을 나타내고, 반면에 G''값은 액체성질이나 점성 측정의 지표가 되며, 변형에 대한 손실에너지를 의미한다. 적용된 진동수 범위(0.63-62.8 rad/sec)내에서 frequency sweep 실험 결과 진동수가 증가함에 따라 G'과 G''값 모두 증가하였으며, G'이 G''보다 높은 수치를 나타냈다. 이와 같은 유사한 거동은 초산 쌀전분 호화액에서도 보여주고 있다(21). Fig. 1에서 보여준 바와 같이 천연 쌀전분(native)의 G'값이 하이드록시프로필화 쌀전분의 G'값보다 높은 수치를 보여주었다. Yeh와 Yeh(16)에 의하면 천연 쌀전분 호화액은 3차원 망상구조(network structure)가 존재하지만 하이드록시프로필화 쌀전분 호화액은 2차원 평면상구조(planar structure)가 존재한다고 보고하고 있어 하이드록시프로필화에 의해 쌀전분 호화액의 탄성적 성질이 감소하는 것으로 보인다. 하이드록시프로필

Table 1. Slope values of log G' and log G'' versus log ω curve of hydroxypropylated rice starch pastes with different MS

MS	Slope of G' (Pa · s)	R ²	Slope of G'' (Pa · s)	R ²
0 (Native)	0.17 ± 0.01	0.97	0.34 ± 0.00	1.00
0.030	0.31 ± 0.01	0.99	0.37 ± 0.00	1.00
0.086	0.29 ± 0.01	0.98	0.36 ± 0.00	1.00
0.118	0.24 ± 0.01	0.99	0.38 ± 0.00	1.00

Table 2. Parameters of the first order kinetics model (Eq. 1) for hydroxypropylated rice starch pastes during aging at 4°C for 10 hr

MS	G' ₀ (Pa)	G'' _{sat} (Pa)	K (×10 ⁻³ L/sec)	R ²
0.030	14.7	15.4	0.68	0.95
0.086	13.8	15.2	0.48	0.95
0.118	8.6	10.5	0.48	0.95

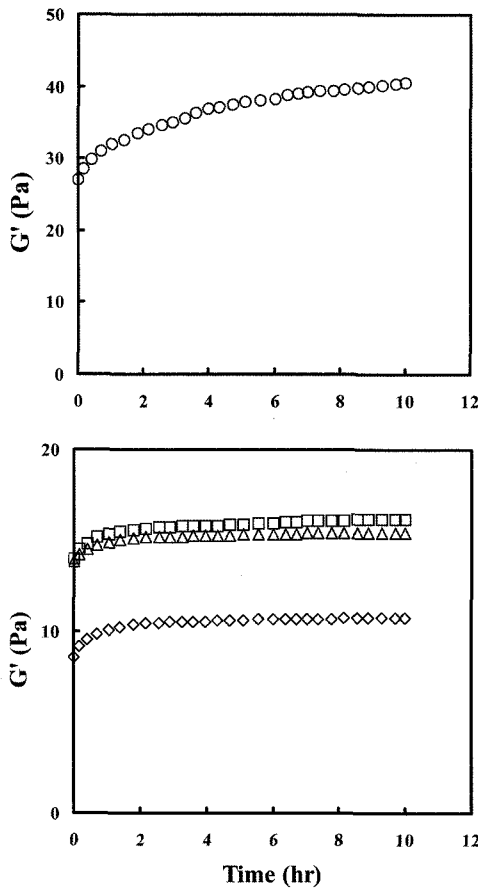


Fig. 2. Changes in G' during aging at 4°C for 10 hr for hydroxypropylated rice starch pastes as a function of different molecular substitution (MS): (○) 0% (native), (□) 3% (0.030), (△) 6% (0.086), (◇) 9% (0.118).

화 쌀전분 호화액의 G'값은 치환도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 이는 하이드록시프로필기에 의한 전분입자의 팽윤력의 증가에 의해 설명될 수 있다(22).

Log(G', G'')와 log(ω)와의 관계식들로부터 선형회귀에 적용하여 결정된 하이드록시프로필화 쌀전분 호화액들은 치환도가 증가함에 따라 G'의 기울기값(0.24-0.31)은 감소하는 경향을 보였으며, 천연 쌀전분 호화액의 G' 기울기값(0.17)보다 매우 높게 나타났다(Table 1). 반면에 G''의 기울기값들은 시료 간의 차이가 거의 없었다. 이는 하이드록시프로필화에 의해 쌀전분의 탄성적 특성이 감소하며, 치환도가 증가함에 따라 탄성이 증가함을 의미한다. 높은 결정계수(R²=0.98-1.00)로 하이드록시프로필화 쌀전분 호화액의 G'의 기울기값이 G''의 기울기값 보다 낮은 값을 나타

내었다. Ross-Murphy(23)의 연구결과에 의하면 이와 같은 거동은 전형적인 약한 겔(weak gel)과 유사하다고 할 수 있다.

일반적으로 점탄성 거동 특성은 G'과 G''값의 비율로 나타내는 손실인자(loss factor)인 tan δ(G''/G')로 평가 될 수 있다. Tan δ값이 1보다 작으면 탄성적 성질이 큰 것이고, tan δ값이 1보다 크면 점성적 성질이 크다는 것을 의미한다. Fig. 1에서 하이드록시프로필화 쌀전분의 tan δ값은 1 보다 낮은 것으로 나타나 이들 시료들은 점성적 성질에 비해 탄성적 성질이 큰 것으로 나타났다. 또한 치환도가 증가함에 따라 하이드록시프로필화 쌀전분 호화액의 tan δ값은 감소하는 경향을 보여주고 있어, 치환도가 증가할수록 강한 겔(solid-like)의 성질을 나타내었다. 이와 유사한 결과는 다른 초산 변성전분들(21,24)에서도 보고된 바가 있다.

겔화(gelation) 과정에서의 G'의 변화

전분 호화액의 겔화 현상은 시간에 따라 시료의 탄성적 특성 변화를 잘 나타내주는 동적 G'값으로부터 설명될 수 있다(25). Fig. 2는 4°C에서 10시간 aging하는 동안 여러 치환도에서 하이드록시프로필화 쌀전분에 대한 G'의 변화를 나타낸 것이다. Aging 과정 중 짧은 시간 내에 G'값의 안정기 영역(plateau region)은 하이드록시프로필화 쌀전분에서 관찰되었다. 반면에 천연 전분에서는 10시간이 경과하여도 안정기 영역 없이 G'값이 느리게 지속적으로 증가하여 aging하는 동안 겔형성이 일어나지 않는 것으로 나타났다. Ahmad와 Williams(26)에 의하면 일반적으로 초기단계에서의 G'값의 급격한 증가는 호화과정 중 용해된 아밀로즈의 엉킴(entanglement) 때문이고 장기간 저장에 의한 완만한 G'의 증가 현상은 아밀로펙틴의 결정형성 때문인 것으로 설명될 수 있다. 하이드록시프로필화 쌀전분은 하이드록시프로필화에 의해 G'이 현저하게 감소하였으며, 치환도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 이전에 언급한 바와 같이 하이드록시프로필화 쌀전분 겔이 팽윤된 입자에 의해 수분 보유력이 높아 이로 인해 약한 겔 망상구조를 형성하여 천연전분 보다 낮은 탄성을 가지기 때문이다(22). 또한 전분내에 하이드록시기의 도입은 전분입자 내부의 수소결합을 방해하여 장시간 aging 과정에도 낮은 G'값을 유지하게 된다. 따라서 궁극적으로 쌀전분에 하이드록시기의 도입은 전분분자의 재회합을 방해함으로써 노화를 지연시켜준다(16,21).

Aging 과정 중 형성되는 구조전개(structure development) 속도

만약 G'값이 구조전개 과정과 직선적인 관계가 있다면 전분이 aging하는 동안 겔화될 때의 G'값의 변화는 일정 온도에서 생고분자의 겔화 연구에 널리 사용되고 있는 1차 kinetics 공식에 의해 잘 설명될 수 있다(27). 따라서 4°C에서 10시간의 aging하는 동안 하이드록시프로필화 쌀전분의 겔화과정에서의 구조형성 속도상수(K)는 아래 공식 식(1)에 의하여 정량화하여 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{G'_{sat} - G'_t}{G'_{sat} - G'_0} = Kt \quad (1)$$

여기서 G'_t 는 t시간에서의 G' 값(Pa), G'_{sat} 는 안정기에서의 G' 값(Pa), G'_0 은 0시간에서의 G' 값(Pa), K는 겔 구조전개 속도상수(1/sec)이다. Table 2는 하이드록시프로필화 쌀전분에 대해 4°C에서 10시간 aging 과정 중 얻어진 G'_0 , G'_{sat} 및 K값들을 보여주고 있다. 그러나 천연전분 시료는 Fig. 2에서 보여준 바와 같이 G' 값이 10시간 후까지도 안정기 영역없이 G' 값이 지속적으로 증가하고 있어 구조전개 속도가 결정될 수 없었다. 하이드록시프로필화 쌀전분의 G'_0 와 G'_{sat} 값은 치환도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, K값은 높은 치환도(0.086-0.118)에서 낮은 수치를 보여주었다. 따라서 노화과정 동안 하이드록시프로필화 쌀전분의 겔화 속도 즉 재결정화 속도는 하이드록시프로필기 도입과 치환도의 증가에 의해 감소함을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 당 혼합에 의한 전분 및 젤라틴의 노화억제 연구에서도 유사한 결과를 나타냈다(25,27).

요 약

치환도를 달리한 하이드록시프로필화 쌀전분의 동적 레올로지 특성이 소변형 진동측정방법(small-deformation oscillatory measurement)에 의해 관찰되었다. Aging 전 4°C에서 측정된 저장탄성률 G' 과 손실탄성률 G'' 의 값은 치환도(0.030-0.118)가 증가함에 따라 증가하였으며, 반면에 $\tan \delta(G''/G')$ 는 감소하였다. 4°C에서 10시간 aging하는 동안 하이드록시프로필화 쌀전분의 G' 값은 초기 단계에서 급속히 증가한 다음 곧 바로 2시간이내에 안정기(plateau) 영역에 도달하였다. 그러나 천연전분(native starch)은 10시간 동안의 aging후에도 안정기 영역이 관측되지 않았다. 치환도의 증가는 하이드록시프로필화 쌀전분의 안정기 G' 값의 감소를 초래하였다. Aging하는 동안의 구조전개 속도상수 K는 1차 kinetics식으로부터 얻어졌으며, 하이드록시프로필화 쌀전분의 K값은 높은 치환도에서 낮은 수치를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 동국대학교 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Bemiller JN, Whistler RL. Carbohydrate. 3rd ed. pp. 157-223. In: Food Chemistry. Fennema OR (ed). Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA (1996)
2. Hermanoon AM, Svegmarm K. Developments in the understanding of starch functionality. Food Sci. Technol. 7: 345-353 (1996)
3. Ahmad FB, Williams PA. Rheological properties of sago starch. J. Agr. Food Chem. 46: 4060-4065 (1998)
4. Di-Hinnawy SI, Fahmy A, El-Shirbeeny AE, Elsayh KM. Preparation and evaluation of hydroxypropyl starch. Starch 34: 65-69 (1982)
5. Luallen TE. Starch as a functional ingredient. Food Technol.-Chi-

- cago 39: 92-94 (1985)
6. Tuschhoff JV. Hydroxypropylated starches. pp. 92-95. In: Modified starches: Properties and uses. Wurzburg OB (ed). CRS Press, Boca Raton, FL, USA (1987)
7. Wootton M, Manatsathit A. The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. Starch 35: 92-94 (1983)
8. Kaur L, Singh N, Singh J. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. Carbohydr. Polym. 55: 211-223 (2004)
9. Morikawa, K, Nishinari K. Effect of granule size and size distribution on rheological behavior of chemically modified potato starch. J. Food Sci. 67: 1388-1392 (2002)
10. Morikawa K, Nishinari K. Rheological and DSC studies of gelatinization of chemically modified starch heated at various temperatures. Carbohydr. Polym. 43: 241-247 (2002)
11. Kim HR, Hermansson AM, Eriksson CE. Structural characteristics of hydroxypropyl potato starch granules depending on their molar substitution. Starch 44: 111-116 (1992)
12. Wattanachant S, Muhammad K, Hashim DM, Rahman RA. Effect of crosslinking reagents and hydroxypropylation levels on dual-modified sago starch properties. Food Chem. 80: 463-471 (2003)
13. Liu H, Ramsden L, Corke H. Physical properties and enzymatic digestibility of hydroxypropylated *ae*, *wx*, and normal maize starch. Carbohydr. Polym. 40: 175-182 (1999)
14. Pal J, Singhal RS, Kulkarni PR. Physicochemical properties of hydroxypropyl derivative from corn and amaranth starch. Carbohydr. Polym. 48: 49-53 (2002)
15. Han JA, Lee BH, Lim WJ, Lim ST. Utilization of hydroxypropylated waxy rice and corn starches in Korean waxy rice cake to retard retrogradation. Cereal Chem. 82: 88-92 (2005)
16. Yeh AI, Yeh SL. Some characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rice starch. Cereal Chem. 70: 596-601 (1993)
17. Yook C, Pek UH, Park KH. Gelatinization and retrogradation characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rices. J. Food Sci. 58: 405-407 (1993)
18. Hung PV, Morita N. Physicochemical properties of hydroxypropylated and cross-linked starches from A-type and B-type wheat starch granules. Carbohydr. Polym. 59: 239-246 (2005)
19. Perera C, Hoover R. Influence of hydroxypropylation on retrogradation properties of native, defatted, and heat-moisture treated potato starches. Food Chem. 64: 361-375 (1999)
20. Rutenberg MW, Solarek D. Starch derivatives: Production and uses. pp. 321-354. In: Starch: Chemistry and Technology, Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF (eds). Academic Press, New York, NY, USA (1984)
21. Shon KJ, Yoo B. Effect of acetylation on rheological properties of rice starch. Starch 58: 177-185 (2006)
22. Choi, SG, Kerr WL. Swelling characteristics of native and chemically modified wheat starches as a function of heating temperature and time. Starch 56: 181-189 (2004)
23. Ross-Murphy SB. Rheological methods. pp. 138-199. In: Biophysical Methods in Food Research. Chan HWS (ed). Blackwell Scientific Publications, London, UK (1984)
24. Singh J, Kaur L, Singh N. Effect of acetylation on some properties of corn and potato starches. Starch 56: 586-601 (2004)
25. Chang YH, Lim ST, Yoo B. Dynamic rheology of corn starch-sugar composites. J. Food Eng. 57: 254-261 (2005)
26. Ahmad FB, Williams PA. Effect of sugars on the thermal and rheological properties of sago starch. Biopolymers 50: 401-412 (1999)
27. Choi YH, Lim ST, Yoo B. Measurement of dynamic rheology during aging of gelatin-sugar composites. Int. J. Food Sci. Tech. 39: 1-11 (2004)