

초미세분쇄를 이용한 쌀 변성전분의 물리적 특성 변화구명

한명륜¹ · 장문정² · 김명환^{1,*}

¹단국대학교 식품공학과, ²국민대학교 식품영양학과

Investigation of Physical Property Change in Modified Rice Starch by Ultra Fine Pulverization

Myung-Ryun Han¹, Moon-Jeong Chang² and Myung-Hwan Kim^{1,*}

¹Department of Food Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

²Department of Food & Nutrition, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

Received July 4, 2007; Accepted September 7, 2007

This study was performed to analyze the molecular structural and physical properties changes of modified rice starch, which particle structure was broken using high impact planetary mill and ultra fine pulverizing techniques. The average diameter and specific surface area of rice starch after pulverization decreased 20% and increased 25%, respectively. Low molecular substances content in rice starch using GPC (gel permeation chromatography) increased from 36.5% to 59.5% after pulverizing of rice starch. Damaged starch contents in rice starch also increased from 16.4% to 99.2% after pulverizing of rice starch. Water holding capacity, solubility and transmittance of rice starch after pulverization increased compared to those of control. Apparent viscosity value of rice starch after pulverization decreased to 7% in control based on 30°C and 20 RPM conditions.

Key words: high impact planetary mill, molecular structural property, modified rice starch, physical property, rice starch, ultra fine pulverization

서 론

전분은 전분립의 형태로 식물체내에서 합성되는 탄수화물계 고분자이며 생물자원으로서 풍부함과 다양한 용도 특성측면에서 매우 중요한 산업적 생물고분자(industrial bio-polymer)이다. 사용분야로는 식품뿐만 아니라 제지, 섬유, 의약품, 화학물질의 전구체 등으로 다양하게 이용되고 있으며 석유 에너지의 대체 가능성이 가장 큰 소재로 태양에너지나 원자력 에너지와 함께 3대 에너지원으로 중요시되고 있다.¹⁾ 전분은 천연고분자중 유일하게 입자형태를 가지고 있으며 전분의 생합성은 식물체내의 아밀로플라스트(amyloplaste)에서 일어나는데 다양한 효소들이 포도당을 중합하고 가지를 형성하며 또한 최종적인 구조를 결정하는데 관여한다. 전분의 입자 형태와 크기는 식물의 종류, 온도 및 기후 등 생합성 환경에 따라 달라진다.²⁾

옥수수나 소맥 등의 곡류의 종자에서 합성되는 전분은 대체로 작은 반면 감자, 고구마 등의 뿌리에서 얻어지는 전분은 둥글고 크다. 두류 식물도 전분을 많이 생산하는데 두류 전분입자는 타원형, 콩팥형 등 다양한 형태를 가지고 있다. 전분의 입

자 크기는 약 1~150 micron 직경으로 그 범위가 넓으며 전분 입자의 형태 및 크기의 분포가 쌀 전분(2~10 micron), 옥수수 전분(3~26 micron) 등과 같이 비교적 균일한 경우와 소맥 전분(1~40 micron), 감자 전분(5~100 micron) 등과 같이 두세가지의 서로 다른 전분입자가 혼합된 경우가 있다. 전분입자의 크기는 전분을 식품과 기타 산업용으로 이용할 때 매우 중요한 영향을 미치며, 예로서 특히 입자크기가 작은 쌀 전분의 경우 분말 상으로 유아용 기저귀 발진 방지제 또는 수술용 장갑 안에 피부와 달라붙는 현상을 줄이는 목적으로 이용되고 있으며, 페이스트 상태로는 작은 입자가 부드러운 조직감을 주므로 식품의 지방대체물질로서 다른 전분에 비하여 우수하다고 알려져 있다.^{3,4)}

전분의 초미세분쇄는 전분입자 크기가 작아짐에 따라서 비표면적 증가효과(surface area effect)와 모세관효과(capillary effect)가 나타나게 된다. 표면적증가 효과는 표면현상과 연관성이 큰 화학반응과 촉매반응 및 이종성분의 흡탈착 거동에 큰 영향을 미친다. 또한, 모세관효과는 근본적인 물성을 변화시킴으로서 이전에 볼 수 없었던 새로운 현상들을 나타나게 한다.⁵⁾

지금까지 식품 가공공정에서 분쇄공정에 관한 연구로는 roller mill로 제분공정 하는 과정에서 roll의 회전비, 압력, 표면 초차성 등에 의하여 생성되는 손상전분의 발생정도 및 제품에 미치는 특성에 대한 연구를 들 수 있을 정도이며 거의 연구가 이루어지지 않은 상황이다.⁶⁾ 최근 들어 cell의 방향과 축 방향을

*Corresponding author

Phone: 82-41-550-3563; Fax: 82-41-550-3566

E-mail: kmh1@dankook.ac.kr

반대로 회전시키면서 media 상호간의 충격 및 전단운동을 이용하여 초미세분쇄가 가능한 high impact planetary mill이 생산되면서 ceramic 및 재료공학에서 많이 이용되고 있다.⁷⁾ 분쇄과정에서 온도조절이 가능하고 분쇄시간이 짧으므로 열에 약한 식품소재를 비롯하여 식품공업의 분쇄소재 개발에 앞으로 활용성이 높을 것으로 예상되며 이에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구는 high impact planetary mill을 이용하여 초미세분쇄를 함으로서 쌀 전분의 입자구조파괴가 이루어졌을 때 분자구조적, 물리적 특성 변화가 어떻게 이루어지는지를 구명하고자하였다.

재료 및 방법

시료제조. 본 연구에 사용한 쌀(멥쌀, 서해진미, 2004년산)은 충남 천안의 마트에서 구입한 것으로서 알칼리 침지법을 이용하여 전분을 분리한 다음 진공 동결 건조하여 전분의 수분함량을 5%(wet basis)로 조절하였다. 추출 건조된 쌀 전분은 high impact planetary mill(Pulverisette 6, Fritsch Co., Germany)로 cell에 10 g의 시료와 함께 11 mm와 5 mm 직경의 bead를 각각 250 g 씩 넣고 300 rpm에서 30분간 분쇄하여 시료로 사용하였다.

미세구조. 시료를 곧바로 동결건조시킨 후 SEM ion sputter coater를 이용하여 gold-palladium층으로 진공상태에서 60초간 코팅시킨 후 15 kV에서 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

입자크기분석. Particle size analyzer(Compagnie Industrielle Des Lasers, CILAS 10064, France)를 이용하여 입자직경의 분포비율, 평균입자직경, 비표면적을 측정하였다.

분자량분포 측정. 시료 20 mg을 1 N NaOH 1 ml에 용해한 다음 1 N HCl용액을 이용하여 중화시켰다. 여기에 50 mM NaNO₃ 용액을 가하여 용액의 총 volume이 20 ml가 되도록 하여 121°C에서 20분간 호화 후 5 µm membrane filter를 통과시킨 다음 사용하였다. 이때 측정조건으로 column은 Toyppearl 65F, 이동상은 50 mM NaNO₃, Flow rate는 1.5 ml/min이었다.

손상전분 함량. 손상전분함량의 측정은 A.A.C.C⁸⁾법을 변형하여 사용하였다. 즉 시료 1 g을 200 ml의 erlenmeyer flask에 넣고 α-amylase(10065, Fluka, Switzerland) 110 unit/mg 용액 45 ml를 첨가하여 잘 혼합한 다음 30°C의 water bath에서 정확히 15분간 incubation 하였다. 이 용액에 3.68 N 황산 용액 3 ml와 12%(w/v) sodium tungstate 용액 2 ml를 첨가한 다음 2분간 정치시키고 Watman No. 4 여과지를 이용하여 여과되는 초기의 8~10방울은 제거하고 여액 5 ml를 취하여 시험관에 넣었다. 0.1 N alkaline ferricyanide 용액을 10 ml 첨가한 다음 끓는 항온수조에서 정확히 15분간 반응시켰다. 반응시킨 액을 즉시 흐르는 물로 냉각한 다음 100 ml의 erlenmeyer flask에 넣고 시험관의 남은 여액을 25 ml의 acetic acid salt solution으로 씻어 넣은 후 soluble starch-KI 용액 1 ml를 첨가하여 0.1 N thiosulfate로 청색이 사라질 때까지 적정하여 전분의 손상도를 환산하였다. 이때, 효소액 중의 포함된 당의 양을 계산하기 위하여 시료를 넣지 않고 진행한 것을 blank로 사용하였다.

$$\text{Damaged starch}(\%) = \frac{0.082}{\text{mg maltose}/10 \text{ g sample}} \quad (1)$$

아밀로펙틴의 분리. 아밀로펙틴의 분리는 butanol 개량법⁹⁾을 이용하여 분리하였다. 시료 2 g을 부탄올 10 ml와 증류수 100 ml에 혼합한 다음 80°C의 항온수조에서 30분간 호화시킨 다음 이 호화액을 autoclave를 이용하여 121°C에서 2시간 동안 재호화하였다. 3,000 rpm, 5°C의 조건에서 20분간 원심 분리하여 침전물을 제거하고 상등 액에 부탄올과 isoamyl alcohol을 각각 10 ml를 가한 후 95°C의 항온수조에서 30분간 가열한 다음 24 시간 방치하였다. 이 용액으로부터 침전물을 분리제거하고 상등 액에 메탄올을 가하여 amylopectin을 침전시켰다. 원심분리한 후 메탄올로 2회 세척하고 40°C의 온도에서 열풍건조기를 이용하여 건조하였다. 건조된 시료를 분말 화하여 사용하였다.

아밀로즈 함량. 아밀로즈 함량은 Knutson & Grove¹⁰⁾ 방법을 이용하여 분석하였다. 즉 40 mg의 쌀 전분을 시험관 안에 넣고 0.006 M의 요오드를 함유한 90% DMSO(dimethylsulfoxide) 10 ml를 가하여 상온에서 24시간 방치하였다. 완전히 녹인 시료용액 1 ml를 취하여 30분간 상온에서 방치한 후 600 nm에서 흡광도를 측정하였다. Amylose 함량의 계산은 amylose 표준품(Amylose from potato Type III, A-0512, Sigma, USA)이 나타내는 흡광도를 100으로 하고 시료용액의 흡광도의 비율을 이용하여 아밀로즈 함량을 계산하였다.

아밀로펙틴 평균사슬길이. 아밀로펙틴 평균사슬길이는 분리된 아밀로펙틴 200 mg을 erlenmeyer flask에 취한 다음 3%(w/v) NaCl 용액 5 ml와 0.37 M sodium metaperiodate 용액 10 ml를 넣고 밀봉한 후 광차단하에서 교반하면서 25시간 반응시켰다. 반응이 완결된 후 ethylene glycol 1 ml를 넣고 1시간 동안 상온에서 방치하고 methyl red를 지시약으로 0.01 N Ba(OH)₂를 사용하여 적정한 다음 아래의 식을 이용하여 아밀로펙틴의 평균사슬길이를 측정하였다.

$$\text{Average unit of chain length(CL)} = \frac{\text{Sample weight}}{0.01 \times \frac{\text{Ba(OH)}_2(\text{ml})}{1,000}} \div 162 \quad (2)$$

아밀로펙틴의 바깥사슬길이(OCL)와 안쪽사슬길이(ICL)은 Lee 등의¹¹⁾ 식에 의하여 계산하였다.

β-amylase 분해 한도(%). Suzuki 등의¹²⁾ 방법으로 시료 3 mg을 한 방울의 에탄올로 적시고 0.5 N NaOH 용액 0.3 ml로 용해시킨 다음 0.5 M acetate buffer solution(pH 4.8) 3 ml와 β-amylase(A-7130, Sigma, USA) 100 unit를 가하였다. 37°C에서 48시간 동안 반응시킨 후 끓는 수조에서 30분간 가열하여 효소를 불활성화 시켰다. 이 용액을 이용하여 각각의 총 당과 환원당의 양을 구한 다음 그 비율로서 β-amylolysis limit(%)를 구하였다.

물 결합능력. 물 결합능력은 Madcal과 Gilles¹³⁾의 방법을 변형하여 사용하였다. 0.5 g의 시료를 corning tube에 증류수

10 m/와 혼합한 다음 상온에서 10분마다 흔들어 vortexing하면서 1시간 동안 반응시켰다. 반응시킨 후 3,000 rpm으로 5분간 원심분리하고 corning tube를 뒤집어 20분 동안 방치한 다음 증가된 수분의 양으로부터 물 결합능력을 계산하였다.

$$\text{Water holding capacity} = \frac{\text{증가한 수분의 양}}{\text{시료의 양}} \times 100 \quad (3)$$

용해도와 팽윤력. 용해도와 팽윤력은 시료 0.5 g에 증류수 30 m/를 가한 다음 각각의 온도에서 60분간 반응시킨 후 3,000 rpm의 속도로 5분간 원심 분리하였다. 상등액을 항량된 도가니에 넣은 후 105°C dry oven(SW-006, Samwoo, Korea)에서 24시간 동안 건조한 다음 상등액 중에 포함된 고형분 무게(A)를 측정하여 용해도를 계산하였다. 팽윤력은 원심분리 후 침전물의 증가한 무게(B)로부터 계산하였으며 그 계산식은 아래와 같다.

$$\text{Solubility}(\%) = \frac{A}{\text{Sample weight}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Swelling power} = \frac{B}{\text{Sample weight} \times (100 - \text{solubility})} \times 100 \quad (5)$$

광 투과도. 광 투과도는 시료 10 mg에 증류수 10 m/를 가한 다음 water bath를 이용하여 각 온도의 구간에서 10분 간격으로 흔들어 주면서 60분간 반응시켰다. 실온에서 30분간 방치한 후 U.V. visible spectrophotometer(UV-1201, Shimadzu, Japan)를 이용하여 625 nm에서 광 투과도(T%)를 측정하였다. 이때, blank는 증류수를 이용하였다.

점도 및 스푼 측정. 시료의 점도측정은 10%(w/v)로 전분용액을 제조한 다음 95°C에서 30분간 소화시킨 후 Brookfield viscometer를 이용하여 30~90°C의 온도에서 2~20 rpm의 조건으로 겔보기 점도를 측정하였다. 스푼측정은 스푼을 이용하여 전분용액의 유동성에 대하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

미세구조. 분쇄전후의 쌀 전분의 미세구조를 관찰한 결과는 Fig. 1과 같다. 분쇄 전 쌀 전분의 경우는 각이 진 다면체형태를 띠었으며 분쇄 후 쌀 전분에서는 전반적으로 입자의 크기가 감소하였으나 서로 엉겨 붙어있는 형태로 크기가 더욱 커진 것 같이 나타났다. 분쇄된 전분의 평면적 형태에서도 전분입자가 충격력에 의하여 얇게 눌러진 상태에서 다른 입자의 전분이 표면에 붙어 있는 형태를 나타내었다. 분쇄과정에서의 앞서의 결과는 박 등¹⁴⁾의 연구에서도 나타났으며 분쇄과정에서의 주위의 상대습도가 높거나 분쇄과정에서 분쇄속도가 빠를 경우 전분끼리 뭉개지면서 결합현상이 나타난다고 하였다. 이러한 형태학적 특성이 전분의 입도분석(Table 1)시에 입자의 크기가 실제 분쇄에 의하여 감소된 크기에 비하여 상대적으로 크게 형성되어 분쇄 후 쌀 전분의 직경감소가 20% 수준에 머무른 것으로 판단된다.

입도분석. 분쇄전후의 쌀 전분에 대한 입도분석결과는 Table

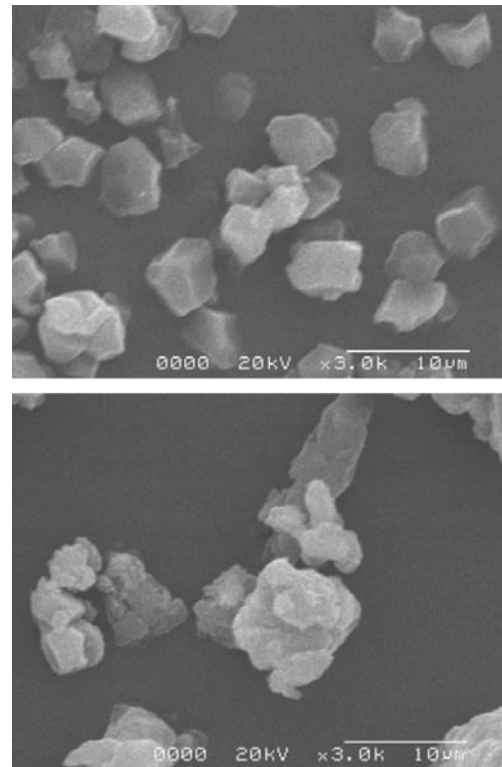


Fig. 1. Scanning electron microscope of rice starch and pulverized rice starch. Upper: Rice starch ($\times 3,000$), Bottom: Pulverized rice starch ($\times 3,000$).

1과 같다. 분쇄 전에 비하여 분쇄 후 쌀 전분에 대한 입도는 전반적으로 작은 쪽으로 이동되었다. 분쇄 전 쌀 전분의 입도 분포는 0.6~3.0 μm 과 3.0~30 μm 의 두 가지의 부류로 크기가 나타났으나 분쇄 후 쌀 전분의 입도분포는 두 부류의 구획이 소멸되고 6.5 μm 을 정점으로 하여 1.0 μm 에서 3.0 μm 사이에 언덕이 형성되었다. 일반적으로 제분공업에서의 평균입도는 39.3~45.2 μm 으로 본 초미세분쇄의 평균입도인 6.06 μm 와는 많은 차이를 나타낸다.¹⁵⁾ 분쇄 후 전분의 평균직경은 약 20% 정도의 크기의 감소가 이루어졌으며 비표면적은 19,470.76 cm^2/g 에서 24,232.59 cm^2/g 로 25% 정도 증가된 결과를 나타내었다. 이러한 비표면적의 증가는 전분의 표면현상의 변화와 화학반응, 촉매반응 및 이종성분의 흡탈착거동에 큰 영향을 미치게 된다. 전분의 입자의 누적분포 양상에서도 10, 30, 90%의 모든 구간에서 분쇄 전의 전분에 비하여 분쇄 후 전분에서 입자의 크기가 감소하였다.

분자량분포 측정. 분쇄전후의 쌀 전분에 대한 분자량분포를 GPC(gel permeation chromatography)로 측정한 결과 Table 2와 같다. Chromatogram에서 분쇄전후의 쌀 전분 모두 두개의 주요한 peak를 나타내었으며 분쇄 전 쌀 전분의 경우는 void volume 부근의 양이 상대적으로 많았으나 분쇄 후에는 void volume 부근의 peak가 상대적으로 감소하고 elution volume에서는 200 ml 부근의 peak이 상대적으로 증가한 형태를 나타내었다. 이는 GPC의 경우 분자량이 큰 분자(peak I)의 elution이 먼저 이루어지고 분자량이 작은 분자(peak II)들의 elution이 나중에 이루어진다는 사실을 미루어 볼 때 분쇄에 의하여 분자량

Table 1. Particle size distribution, mean diameter and specific surface area of rice starch and pulverized rice starch

Sample	Diameter at 10% (μm)	Diameter at 50% (μm)	Diameter at 90% (μm)	Mean diameter (μm)	Specific surface area (cm ² /g)
RS	1.34	6.49	15.37	7.59	19470.76
PRS	1.16	5.39	11.88	6.06	24232.59

RS: Rice starch
PRS: pulverized rice starch

Table 2. Average molecular weight on each peak and particle size distribution of rice starch and pulverized rice starch

Sample	Peak I		Peak II		Cont. (%)
	MW (10 ⁶ g/mol)	Rg (nm)	MW (10 ⁶ g/mol)	Rg (nm)	
RS5	26.9±511.0	519.0±165.6	6.1±0.8	136.5±21.7	36.5±9.2
PRS	726.7±154.8	424.9±50.6	2.8±0.2	52.5±6.4	59.5±2.1

RS: Rice starch
PRS: Pulverized rice starch

이 큰 물질이 저분자화 된 것으로 사료된다. Cont.(%)는 각 peak에 대한 상대적 면적분포를 나타낸 것으로 저분자 물질의 peak인 peak II의 면적이 36.5%에서 59.5%로 상승하고 이에 따른 peak I의 면적이 감소한 것은 초미세 분쇄에 의하여 쌀전분의 분자량이 저분자화 되었다는 사실을 반증한다고 하겠다. 반면 peak I에서의 분쇄 후 전분이 분쇄 전에 비하여 평균분자량이 526.9×10⁶ g/mol에서 726.7×10⁶ g/mol로 상승이 이루어졌는데 이는 분쇄에 의해 전분의 입자가 작아짐에 따라서 서로 간의 응집력이 강하여 서로 엉겨 붙는 현상의 발생이 평균분자량 상승의 원인이라 생각된다. GPC 측정하기 전 수분과 전분을 혼합하는 과정에서 분쇄 후 전분의 경우는 분쇄 전 전분의 경우와는 달리 수분과 잘 혼합되지 않는 현상을 나타내었는데 이 또한 전분입자의 크기의 감소가 전분입자 간의 응집력이 강하여 나타나는 현상이라 여겨진다.

손상전분 함량. 분쇄전후의 쌀 전분에 대한 손상전분함량을 측정된 결과는 Fig. 2와 같다. 일반적으로 분쇄과정에서의 손상전분의 발생은 압착력이 클수록 많아진다. 분쇄 전 쌀 전분의 경우는 16.40%의 전분이 손상되었으나 분쇄 후에는 99.22%의 높은 전분 손상도 값을 나타내었다. 전분의 손상도 측정은 전분의 효소에 대한 반응성을 나타내는 것으로 분쇄에 의한 전분의 물리적 손상에 의하여 전분입자의 결정성의 감소가 전분의 효소에 대한 반응성의 변화로 작용한 것으로 보인다.

아밀로오스함량. 분쇄전후 쌀 전분의 아밀로오스 함량 측정 결과는 분쇄 전 24.7%와 분쇄 후의 24.6%로 별다른 차이가 나타나지 않았다. 쌀은 품종에 따라서 다양한 아밀로오스함량을 지녔으며 용주 벼의 경우는 17.5%, 수원232가 28.7%를 함유하고 있는 것으로 알려졌다.¹⁶⁾ 전분의 요오드와 반응은 amylose가 갖는 helix 구조에 iodine이 결합하여 형성한 포접화합물(inclusion complex)의 발색하는 정도를 나타낸 값으로 linear한 amylose의 길이와 양이 관여된다. 분쇄 후 입자의 길이는 감소한 반면 짧은 길이를 갖는 amylose 양은 증가하는 결과가 서로 상쇄되어 amylose에 대한 발색 정도가 변화하지 않은 것으로 사료된다.

β-amylase 분해한도 및 아밀로펙틴 사슬길이. 분쇄전후의 쌀 전분에 대한 β-amylase 분해한도 및 아밀로펙틴 사슬길이 측정

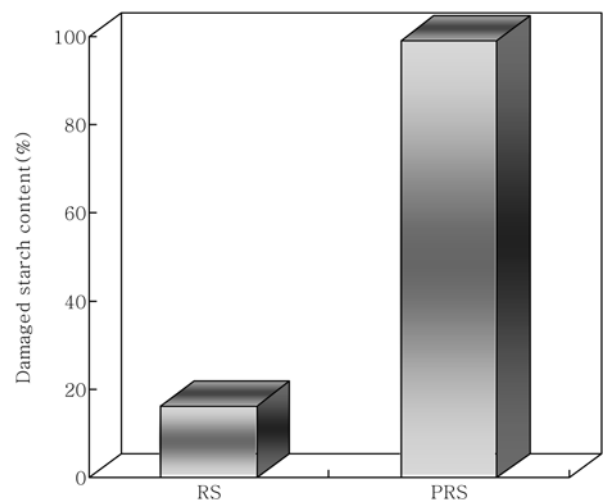


Fig. 2. Damaged starch content of rice starch and pulverized rice starch. RS: Rice starch, PRS: Pulverized rice starch.

Table 3. β-Amylolysis limit (%) and average amylopectin chain length (glucose units) of rice starch and pulverized rice starch

Sample	β-Amylolysis limit (%)	CL	OCL	ICL
RS	58.1	21.58	14.54	6.04
PRS	58.1	19.57	13.37	5.20

CL: Average unit chain length (glucose units), OCL: Average outer chain length (glucose units), ICL: Average inner chain length (glucose units), RS: Rice starch, PRS: Pulverized rice starch

결과는 Table 3과 같다. β-amylase 분해 한도(%)는 분리한 아밀로펙틴에 β-amylase를 처리한 다음 생성된 환원당의 양을 총당과 비교한 값으로 분쇄전후의 쌀 전분 모두 58.1%의 값을 나타내었다. 쌀의 품종에 따라서 β-amylase 분해 한도는 48-58%로 알려져 있다.¹⁷⁾ β-amylase 분해 한도의 증가는 전분이 알파 1,4결합이외에도 알파 1,6결합이 계속 분해가 되어 알파 1,6결합보다 알파 1,4결합이 상대적으로 더 증가하는 것을 의미한다. 평균사슬길이(CL)의 경우 분쇄 전 쌀 전분(21.58)이 분쇄 후 쌀 전분(19.57)에 비하여 높은 평균사슬길이를 나타내

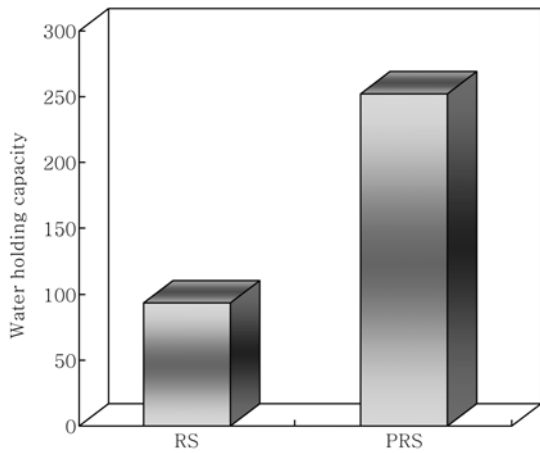


Fig. 3. Water holding capacity of rice starch (RS) and pulverized rice starch (PRS) at ambient temperature.

었다. 안쪽사슬길이(ICL)와 바깥쪽사슬길이(OCL)에서도 분쇄 후의 경우분쇄 전보다 glucose units의 chain length가 작아지는 결과를 얻었다.

물 결합능력. 분쇄전후의 쌀 전분에 대한 물 결합능력 결과

는 Fig. 3과 같다. 물 결합능력은 전분입자내의 비결정성 부분에 의한 것으로서 전분입자의 비결정성부분이 많을수록 전분의 내부치밀도가 낮을수록 물 결합능력이 크다고 한다.¹⁸⁾ 일반적으로 물 결합능력이 낮은 전분에서는 OH기의 대부분이 물보다는 전분사슬끼리의 수소결합과 공유결합에 관여하여 결정성이 커지고 분자 간에 강한 회합을 한다. 전분에 결합된 물은 입자에 침투된 것과 입자표면에 흡착된 것을 포함하며 같은 종류의 전분은 비슷한 물 결합능력을 가지는 것으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 분쇄 전 쌀 전분(93)에 비하여 분쇄 후 물 결합능력(252)이 약 2.7배 높은 결과를 나타내었다. 이는 전분의 물 결합능력은 전분입자를 둘러싸는 수분의 수화능력과 관련된 것으로 분쇄에 의하여 전분입자크기의 감소와 비표면적의 증가로 인하여 전분입자의 수화능력의 증가가 그 원인이라 사료된다.

팽윤력, 용해도 및 광투과도. 40~90°C의 구간에서 분쇄전후 쌀 전분의 팽윤력과 용해도에 대한 결과는 각각 Fig. 4A 및 Fig. 4B와 같다. 팽윤력은 분쇄 전 쌀 전분의 경우 호화개시온도 이전의 구간인 40~60°C 구간에서는 거의변화가 없다가 60°C 이후부터 온도가 높아짐에 따라서 가파른 상승을 보였다. 반면 분쇄 후에는 40°C부터 80°C 구간 까지는 온도 증가에 따른 팽윤력의 증가속도가 미약하였으나 80°C 이후부터는 가파른 상

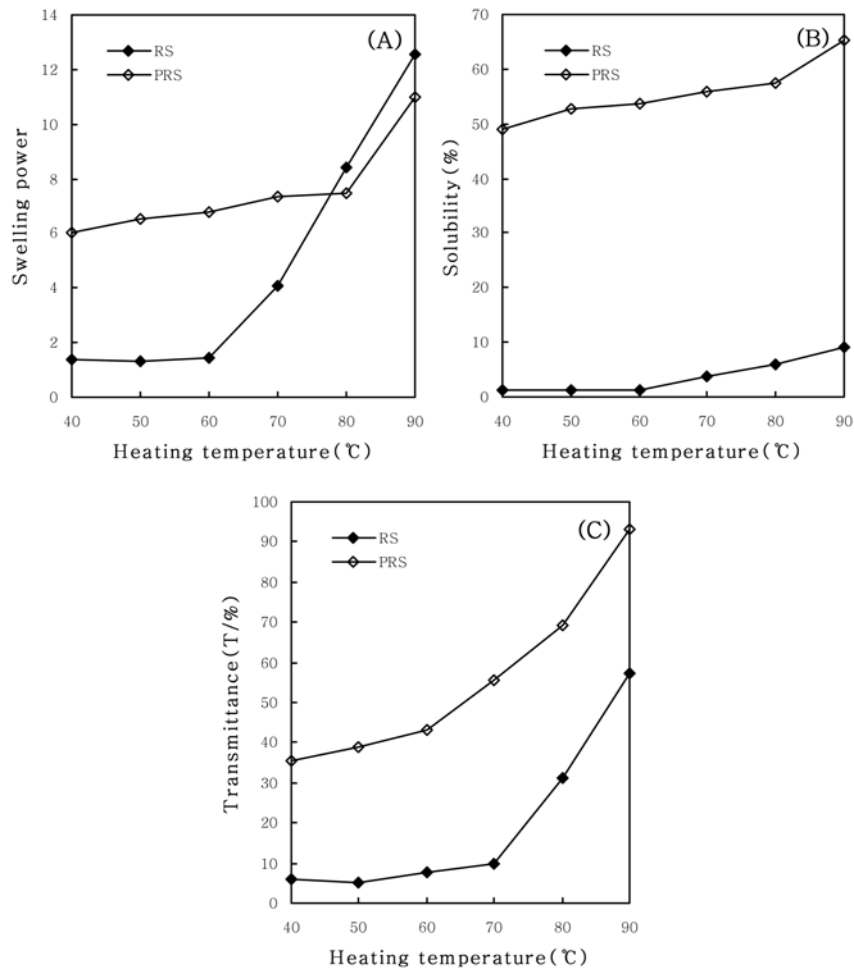


Fig. 4. Physical properties of rice starch (RS) and pulverized rice starch (PRS) at various temperatures. Swelling power (A), solubility (B) and transmittance (C).

Table 4. Apparent viscosity of rice starch and pulverized rice starch

Temp. (°C)	rpm	Apparent viscosity (mPa · S) of RS	Apparent viscosity (mPa · S) of PRS
30	2	237500	1065
	4	140750	712
	10	73200	429
	20	35400	304
40	2	149400	800
	4	92300	525
	10	42200	308
	20	26600	210
50	2	125200	625
	4	68100	422
	10	32480	256
	20	18460	175
60	2	110000	375
	4	60500	277
	10	30520	180
	20	16640	127
70	2	85600	350
	4	47400	237
	10	23600	155
	20	14000	111
80	2	69000	200
	4	36750	162
	10	18680	110
	20	12400	80

RS: Rice starch
PRS: pulverized rice starch

승을 나타내었다. 80°C와 90°C에서는 분쇄 후 쌀 전분의 팽윤력은 분쇄 전 쌀 전분에 비하여 낮았다. 온도에 따른 팽윤양상은 전분입자 내부의 결합력과 전분분자의 회합정도에 따라 다르며 전분입자내의 결합력이 강하면 팽윤에 강하게 저항하여 입자내의 결합성이 클수록 팽윤력이 낮아진다. 40~90°C의 구간에서의 용해도는 커다란 차이를 보였으며 분쇄 전 쌀 전분의 용해도는 40°C의 1.2%에서 60°C까지는 거의변화가 없다가 60°C 이후부터 서서히 증가하여 90°C에서는 9.1%를 나타내었다. 반면에 분쇄 후에는 40°C의 48.9%에서 온도가 높아짐에 따라 증가하여 90°C에서는 65.4%를 보였다. 이러한 현상은 분쇄가 전분입자 내부의 구조와 아밀로오스의 길이를 변화시켜 입자내부물질의 용출이 용이하기 때문에 나타나는 현상이다.²⁰⁾ 40~90°C의 구간에서 분쇄전후 쌀 전분의 광투과도에 대한 결과는 Fig. 4C와 같다. 분쇄 전 쌀 전분의 광투과도는 호화개시 온도 이전에는 10% 이하로서 변화가 거의 없다가 70°C 이후부터 크게 증가하여 90°C에서는 57.0%를 나타내었다. 이는 온도가 올라감에 따라서 전분이 호화되면서 분자들 간의 회합이 풀어져 광투과도가 증가되기 때문이다. 광투과도의 변화양상을 통하여 분자간의 결합강도와 입자내부의 치밀한 정도를 예측할 수 있다고 하였다.²¹⁾ 분쇄 후 쌀 전분의 경우는 40~90°C의 온도구간에서 꾸준한 상승세를 나타내었으며 40°C에서는 35.5%에서 90°C에서는 93%로 증가하였다. 이는 분쇄 후 전분의 입

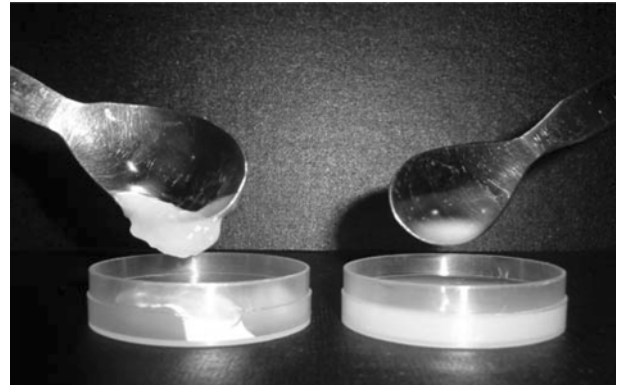


Fig. 5. Spoon test for rice starch (RS) and pulverized rice starch (PRS). Left: RS, Right: PRS.

자 크기감소와 저분자화 된 입자의 증가가 전분용액에 영향을 미친 것으로 분쇄 후 쌀 전분용액의 광투과도가 분쇄 전에 비하여 상대적으로 높게 형성되었다.

점도. 점도측정온도와 Brookfield 점도계의 rpm에 따른 분쇄 전후 쌀 전분의 겔보기점도(apparent viscosity)를 측정한 결과는 Table 4와 같다. 분쇄전후의 쌀 전분 모두 Brookfield 점도계의 rpm의 증가에 따라서 겔보기 점도는 줄어들었으며 이는 의가소성유체의 성질을 가진 것으로 의미된다. 일반적으로 쌀 전분의 유동특성은 thixotropy 거동을 가지고 있으며 Herschel-Bulkley식이 가장적합하다 하였다.²²⁾ 또한 분쇄전후의 쌀 전분 모두 측정온도가 높아짐에 따라서 겔보기점도는 작아졌다. 20 rpm기준으로 측정온도가 30°C에서 80°C로 높아짐에 따라서 분쇄 전 쌀 전분의 경우에는 35,400 mPa · S에서 12,400 mPa · S로 55% 감소가 이루어졌으며 분쇄 후에는 304 mPa · S에서 80 mPa · S로 74% 감소하였다. 따라서 분쇄 후 쌀 전분이 분쇄 전 쌀에 비하여 온도상승에 따른 겔보기점도의 감소가 큰 것으로 나타났다. 분쇄 전 쌀 전분과 분쇄 후의 겔보기점도를 비교할 때 30°C에서 20 rpm을 기준으로 각각 35,400 mPa · S와 304 mPa · S를 보였다. 분쇄 전에 비하여 분쇄후의 쌀 전분의 겔보기점도는 상대적으로 7% 수준에 불과하였다. 이러한 결과를 이용하여 쌀 전분의 호화액을 냉각하여 제품화하는 과정에서 냉각되면서 열에너지의 감소로 인한 분자간 수소결합의 생성에 의하여 점도의 상승을 가져옴으로서 야기되는 전분가공 산업에서의 애로사항을 해결할 수 있다. 고온인 80°C에서는 12,400 mPa · S와 80 mPa · S로 상대적인 점도차이는 더욱 커졌다.

스펀측정. 분쇄전후 쌀 전분용액의 유동성을 알아보기 위하여 10%(w/v)의 농도조건에서 스펀측정의 결과는 Fig. 5와 같다. 분쇄전 쌀 전분의 경우는 겔(gel)을 형성하였으나 분쇄 후에는 분쇄과정에서 전분입자파괴로 인하여 분자량이 저분자화되어 겔 형성능력 저하로 이어졌다. 분쇄 후 쌀 전분은 방울져서 떨어지는 것을 볼 수 있으며 이러한 현상은 앞서의 겔보기점도감소와 연관되어진다.

초 록

본 연구는 초미세 분쇄기술을 이용하여 쌀 전분의 입자구조

파괴가 이루어졌을 때 분자구조적, 물리적 변화가 어떻게 이루어지는지를 구명하고자 하였다. 분쇄 후 쌀 전분의 평균직경은 약 20% 감소가 이루어졌으며 비표면적은 25% 증가하였다. 분쇄 전후의 쌀 전분에 대한 분자량분포를 GPC(gel permeation chromatography)로 측정된 결과 Peak II의 면적이 36.5%에서 59.5%로 상승하였다. 분쇄 전후 손상전분 정도는 각각 16.40%와 99.2%로 나타났다. 분쇄 전에 비하여 분쇄 후 쌀 전분의 물결합능력, 용해도와 광 투과도에서도 월등히 높았다. 30°C에서 20 rpm을 기준으로 분쇄후의 쌀 전분의 겉보기점도는 상대적으로 분쇄 전의 7% 수준에 불과하였으며 측정온도가 높아짐에 따라서 차이는 더욱 커졌다.

Key words: rice starch, molecular structural property, physical property, modified rice starch, ultra fine pulverization, high impact planetary mill

감사의 글

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다(KRF-2004-042-F00018).

참고문헌

- Lee, H. S. (1997) Status and Prospectives of Food Industry. *Bull. Food Technol.* **10**, 24-35.
- Lim, S. T. (1997) Modified Starch Using a Food. *Bull. Food Technol.* **10**, 51-67.
- Akoh, C. C. (1998) Fat replacers. *Food Technol.* **52**, 47-53.
- Application of complex carbohydrates to food product fat mimetics. (1999) In *Complex Carbohydrates in Foods*. Marcel Dekker, Inc.
- Kim, K. H., Lee, I. H., Lee, H. S. and Park, J. K. (2003) R&D Trend and Information Analysis of Nanoparticles. *Prospectives of Industrial Chemistry* **6**, 46-61.
- Cho, S. Y., Tak, S. H. and Rhee, C. (2001) Effect of extraction rate of Korean wheat flour on rheological and raw noodle-making properties. *Food Sci. Biotechnol.* **10**, 246-250.
- Sekino, T., Etoh, S., Kondo, H. and Choa, Y. H. (1998) Transition metal dispersed oxide ceramic nanocomposites with multiple functions. *Ceram. Soc. Japan Series* **2**, 489-492.
- American Association of Cereal Chemists: method 76-30A, 80-60, 22-18.
- Kim, K. Y. (2004) A study on the molecular distribution of starch. *Korean J. Food Preservation* **11**, 496-502.
- Knutson, C. A. and Grove, M. J. (1994) Rapid Method for Estimation of Amylose in Maize Starches. *Cereal Chem.* **71**, 469-471.
- Lee, E. Y. C., Carter, J. H., Nielsen, L. D. and Fischer, E. H. (1970) Purification and properties yeast amylo-1,6-glucosidase-oligo-1,4 → 1,4-glucan- transferase. *Biochemistry* **9**, 2347-2355.
- Suzuki, A. Hizukuri, S. and Takeda, Y. (1981) Physicochemical Studies of Kuzu starch. *Cereal Chem.* **58**, 266-272.
- Medcalf, D. G. and Gilles, K. A. (1964) Wheat Starches. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol 4, Whistler, R. L. Smith R. J., Bemiller, J. N. and Wolfrom, M. L. (eds.) Academic press, New York, N.Y., p. 109.
- Park, D. J. (2005) Development of Processing Technology for Physically modified Starch as Food Resources. Research paper of Ministry of Agriculture and Forestry, GA 0563-05063.
- Yoon, Y. H. and Kim, S. K. (1998) Particle size distribution and rheological properties of Australian noddle flours. *Agric. Chem. Biotechnol.* **41**, 367-371.
- Lee, C. (2003) Studies on the retrogradation properties of rice starch. *Korean J. Food Nutr.* **16**, 105-110.
- Kim, B. C. and Ahn, S. Y. (1990) Molecular structural properties of rice amylopectins. *J. Korean Agric. Chem.* **33**, 34-38.
- Wong, R. B. K. and Lelievre, J. (1982) Comparison of the crystallinities of wheat starches with different swelling capacities. *Starch* **34**, 159-161.
- Hoover, R. and Sosulki, F. (1986) Effect of cross-linking on functional properties of legume starches. *Starch* **38**, 149-155.
- Han, J. S. and Ahn, S. Y. (2002) Physicochemical properties of corn starch oxidized with sodium hypochlorite. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* **31**, 189-195.
- Biliaderis, C., Page, C. M., Maurice, T.J. and Juliano, B.O. (1986) Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch. *J. Agric. Food Chem.* **34**, 6-13.
- Lee, S. Y., Lee, S. G. and Kwon, I. B. (1995) Effect of alum on the rheological properties of gelatinized solutions of nonwaxy and waxy rice starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* **27**, 776-782.