

가교화 후 효소처리(CLE) 찹쌀 전분의 물리화학적 특성

유철 · 김성우 · 김종태¹ · 최성원² · 김병용 · 백무열*
경희대학교 생명자원과학연구원 식품공학과, ¹한국식품개발연구원,
²오산대학 호텔조리계열

Physicochemical Properties of Cross-linked and Partially Enzymatically Hydrolyzed (CLE) Waxy Rice Starch

Chul Yu, Sung-Woo Kim, Chong-Tai Kim¹, Sung-Won Choi², 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 Food and Culinary Arts, Osan College

Abstract This study examined the physicochemical properties of chemically and enzymatically cross-modified waxy rice starches. The waxy rice starch was cross-linked using phosphorus oxychloride, and then partially hydrolyzed with four commercial α -amylases (Fungamyl, Termamyl, Liquozyme, Kleistase). Swelling power and the moisture sorption isotherm did not change with cross-modification. Two cross-modified waxy rice starches (hydrolyzed with Termamyl and Liquozyme) showed higher solubilities than native starch and the two other cross-modified starches (hydrolyzed with Fungamyl and Kleistase). In terms of RVA characteristics, the two cross-modified waxy rice starches hydrolyzed with Termamyl and Liquozyme, respectively, had lower peak viscosity, holding strength, and final viscosity than the native starch. However, the two starches hydrolyzed with Fungamyl and Kleistase, respectively, revealed higher peak viscosity, holding strength, and final viscosity than the native starch. No differences were displayed in the X-ray diffraction patterns and DSC thermal characteristics of the cross-modified waxy rice starch as compared to both the native and cross-linked starches, indicating that cross-linking and enzymatic hydrolysis occurred in the amorphous region and did not alter the crystalline region.

Key words: waxy rice starches, cross-linking, α -amylase, cross-modification, physicochemical properties

서론

식품산업에서의 천연 전분의 활용은 매우 제한적이다. 이는 식품가공에서 흔히 사용되는 물리적 손상, pH, 냉동, 고온처리 등의 외적 요인에 대한 안정성의 부족 때문으로 화학적 처리나 효소처리로 얻어지는 특정한 기능성을 통하여 보다 유용한 활용과 적용법이 개선될 수 있다. 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 변성 전분은 전분을 보다 유용하게 이용하고 이용범위를 확대시키기 위해 새로운 기능을 부여함으로써 식품산업 및 제지산업 등 다양한 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있다(1-3).

다양한 화학적 변형방법 중 널리 사용되고 있는 가교화는 전분의 분자 사슬을 가교시켜 전분 입자 내에 견고한 고분자 망상구조를 형성하여 내전단성, 내열성, 내산성 등의 성질을 갖게하

며 식품 중 점도증강제, 식미 강화제, 조직감 변형제 등으로, 제약산업에서는 보형제, 결합제 등으로 사용되고 있다(4-6).

일반적으로 전분의 가수분해물을 만드는데 사용되는 효소처리는 주로 amylase군에 의해 이루어 지고 있으며, 반응 조건에 따라 특성이 다른 soluble starch, dextrin, low molecular dextrin, 맥아당, 포도당을 형성하는 것으로 알려져 있다. 또한 적절한 효소 처리로 전분을 변성시키는 것에 대한 연구도 진행 중에 있다(7,8). 하지만 가교화 처리 후 효소처리를 병행하여 제조한 교차변성에 대한 연구는 그리 많지 않으며, 이들의 물리화학적 특성에 대한 연구도 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 $POCl_3$ 를 이용한 가교화 처리 후에 상업적으로 활용되는 α -amylase 효소들을 이용하여 효소 처리한 가교화 효소처리 찹쌀 전분을 제조 후 이들의 물리화학적 특성을 분석하여 산업용 전분으로서의 적합성을 검토하고, 화학적 및 효소적으로 교차 변성된 찹쌀 전분의 물리화학적 특성에 대한 기초자료를 제공하고 가공 전분으로서의 활용 가능성을 알아보고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

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

*Corresponding author: Moo-Yeol Baik, Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 449-701, Korea
Tel: 82-31-201-2625
Fax: 82-31-204-8116
E-mail: mooyeol@khu.ac.kr
Received January 13, 2008; revised March 10, 2008; accepted March 12, 2008

찹쌀 전분의 분리

찹쌀 전분은 알칼리 침지법(9)을 이용하여 분리하였다. 즉 찹쌀 가루에 0.4% NaOH 용액을 1:3의 비율로 가하고 24시간 동안 침지한 후 상등액을 제거하였다. 단백질이 완전히 제거될 때까지 24시간마다 4-5회 알칼리 처리를 반복하였다. 현탁액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 전분을 수세한 후 상온에서 수분 함량이 10% 내외가 될 때까지 건조하여 시료로 사용하였다.

가교화 후 효소처리(CLE) 찹쌀 전분의 제조

찹쌀 전분의 가교화(CL)는 Zheng의 방법(10)을 이용하였으며, 효소처리(E)는 Yu의 방법(11)을 이용하였다. 즉 찹쌀 전분을 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 1 N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. Phosphorous oxichloride(POCl₃)를 전분 고형분 대비 0.002% 첨가하고 밀폐시킨 후 교반기로 교반하면서 45°C에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 시료를 1 N HCl을 사용하여 pH 6으로 중화하고 Table 1과 같은 4가지 상업용 α-amylase 효소들(Fungamyl 800L (이하 Fungamyl), Termamyl type L(이하 Termamyl), Liquozyme supra(이하 Liquozyme), Kleistase L1(이하 Kleistase))을 같은 효소 활성도를 갖도록 환산(전분 고형분 대비 10 FAU/g, 10 KNU/g, 10 AU/g)하여 첨가한 후 40°C에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 1 N HCl을 이용하여 pH를 1로 조정하여 효소들을 불활성화시킨 후 고형분 대비 5배수의 증류수로 수세하여 탈수 후 자연상태에서 건조시킨 뒤 분쇄하여 80 mesh(180 μm 이하) 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

인함량

POCl₃ 0.002%로 처리 후 4가지 상업용 α-amylase 효소 처리한 (이하CLE) 찹쌀 전분의 phosphorus 정량은 AOAC의 방법(12)을 변형하여 다음과 같이 측정하였다. 150 mL 도가니에 찹쌀 전분 5 g을 건량기준으로 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 2와 같은 조건으로 phosphate 함량을 측정하였다. Phosphorus 함량은 ①의 식과 같이 Smith 등(13)의 conversion factor를 사용하여 phosphorus group으로 환산하였으며, 치환도(DS, degree of substitution)는 ②의 식과 같이 Rungtiwa 등(14)의 phosphate diester group 계산식으로 CLE 찹쌀 전분의 치환도를 계산

Table 2. Ion chromatography conditions

Condition	Anion
Analyzed ions	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

하였다.

$$P = \text{phosphorus content (mg/100 mL)} \quad \text{①}$$

$$\% \text{ Phosphate (PO}_4\text{)} = \% \text{ phosphorus} \times 3.065 \quad \text{①}$$

$$DS \text{ of starch diester} = \frac{324P}{3100 - 96P} \quad \text{②}$$

$$P = \% \text{ phosphorus (dry basis) of the crosslinked starch.} \quad \text{②}$$

팽윤력 및 용해도

CLE 찹쌀 전분의 팽윤력과 용해도는 Schoch의 방법(15)을 변형하여 측정하였다. 즉, 전분 0.5 g과 30 mL의 증류수로 분산시켜 20-90°C까지 10°C 간격으로 30분간 가열하고 실온에서 1,500 g (3,500 rpm)로 30분간 원심분리를 하였다. 상등액은 120°C에서 4 시간 이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 ③과 ④의 식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

$$\text{팽윤력} = \frac{\text{침전물의 무게} \times 100}{\text{시료 건조무게} \times (100 - \text{용해도}\%)} \quad \text{③}$$

$$\text{용해도}(\%) = \frac{\text{가용성 전분무게} \times 100}{\text{시료 건조무게}} \quad \text{④}$$

등온흡습곡선

CLE 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 Koo 등(16)의 방법을 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 나타내었

Table 1. Specification of α-amylases using in this experiment

Enzyme name	Origin	Use	Form	Enzyme activity	Optimum pH	Optimum temperature (°C)	Company & Country
Fungamyl 800L	<i>Aspergillus niger</i>	High maltose syrup production	Liquid	800 FAU/g	5.0	50-60	Novozymes, Denmark
Termamyl Type L	<i>Bacillus licheniformis</i>	Starch liquefaction (heat-resisting property enzyme)	Liquid	120 KNU/g	6.0-6.4	93	Novozymes, Denmark
Liquozyme Supra	<i>Bacillus licheniformis</i>	Starch liquefaction (heat-resisting property enzyme)	Liquid	135 KNU/g	5.2-5.6	95	Novozymes, Denmark
Kleistase L1	<i>Bacillus subtilis</i>	Starch liquefaction	Liquid	10000 AU/g	6.0	70	Daiwa kasei K.K., Japan

Table 3. Water activity at 25°C of saturated salt solutions

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

다. 이 때 상대습도의 조절을 위해 사용한 포화 염 용액의 수분 활성도 값은 Table 3과 같다.

pasting 특성

CLE 찹쌀 전분의 pasting 특성은 rapid visco analyzer(RVA-3D, Newport Scientific Pty. Ltd, Narrabeen, N.S.W., Australia)를 이용하여 Lee 등의 방법(17)으로 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 찹쌀 전분 2.6 g(고형분 함량 기준)과 증류수 25 mL를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다. 50°C로 맞춘 RVA에서 1분간 교반한 다음, 분당 12°C씩 95°C까지 가열하고 95°C에서 2.5분간 유지시킨 후 분당 12°C씩 50°C로 냉각시켜 50°C로 2분간 유지시키면서 pasting temperature, peak time, peak viscosity, holding strength, breakdown, setback 및 final viscosity 값을 측정하였다. 교반 속도는 처음 10초간 960 rpm의 속도로 빠르게 교반후 160 rpm의 속도로 일정하게 교반하며 측정하였다.

열적 특성

CLE 찹쌀 전분의 호화 중 열역학적 특성을 알아보기 위해 밀봉된 알루미늄 빈 pan을 기준으로 하여 differential scanning calorimeter(DSC-650, Sinco Co., Seoul, Korea)를 이용해 Choi 등의 방법(18)을 변형하여 측정하였다. 수분함량 60%로 제조한 시료를 건량기준 10 mg 내외로 알루미늄팬에 담은 후 상온에서 1시간 동안 안정화시켰으며 25°C부터 130°C까지 5°C/min으로 가열하여 DSC thermogram 상에 나타나는 흡열 peak를 구하였다. 흡열 peak로부터 호화개시온도(T_o : onset temperature), 최대호화온도(T_p : peak temperature), 호화종결온도(T_c : conclusion temperature)와 흡열엔탈

피(ΔH : overall gelatinization enthalpy or crystal melting enthalpy)를 각각 구하였다.

X선 회절 분석

CLE 찹쌀 전분의 X-선 회절도는 X-ray diffractometer(M18 XHF, Mac Science Co., Yokohama, Japan)를 사용하여 target: Cu-K α , voltage: 40 kV, current: 300 mA의 조건으로 회절각도는 (2θ) 3-40°까지 scanning speed: 3°/min(0.02° Step)으로 회절하여 X-ray diffraction pattern을 보았으며 Nara와 Komiya(19)의 방법으로 상대적 결정화도를 구하였다.

통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복 측정된 다음 SAS(statistical analysis system, version 8.2, SAS Institute Inc., Cary, NC, USA) 통계 프로그램을 이용하여 5% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 다중비교를 실시하였다.

결과 및 고찰

인함량(phosphorus content)

CLE 찹쌀 전분의 phosphorus 함량은 Table 4와 같이 0.00-6.09 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났으며 CL처리만 하였을 때에는 0.40 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났다. 같은 POCl_3 함량을 처리하였어도 효소의 종류에 따라 다른 값을 나타내었다. Fungamyl과 Termamyl로 처리한 찹쌀 전분의 경우 천연 찹쌀 전분과 CL 찹쌀전분보다 상대적으로 낮은 인함량을 나타내었고, Liquozyme과 Kleistase로 처리한 찹쌀 전분의 경우 천연 찹쌀 전분과 CL 전분보다 높은 인함량을 나타내었다. 인함량이 낮게 나오는 경우, 치환 및 가교화가 일어나는 부위에 효소가 선택적으로 가수분해하여 용출되었기 때문으로 생각된다. 또한 일반적으로 인함량의 경우 측정하는 방법과 품종에 따라 많이 달라지는 것으로 보고되고 있어(20-22), 이에 대한 연구가 더 필요할 것으로 판단된다.

팽윤력 및 용해도

CL 및 CLE 찹쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 1에 나타내었다. 변성되지 않은 천연 찹쌀 전분의 팽윤력은 20-50°C에서 2.2-2.3으로 일정하다가 60°C에서 5.5로 증가하기 시작하여 70°C에서 9.2, 80°C에서 11.6, 90°C에서 12.9로 다소 완만해지며 증가하는 경향을 나타내었다. CL 찹쌀전분의 팽윤력은 20-50°C에서 2.3-2.7로 일정하다가 60°C에서 6.4로 증가하기 시작하여 90°C까지 15.1로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었다. CLE 찹쌀 전분의 팽윤력은 20-

Table 4. Phosphorus content and degree of substitution (DS) in CLE waxy rice starches

Type of starch	Phosphorus oxychloride per starch (%)	Enzyme per starch	PO_4^{2-} (ppm)	Phosphorus ($\mu\text{g/g}$) ¹⁾	DS ²⁾
Native waxy rice starch	0	0	8.43	2.75±0.41	0.00000
POCl_3 0.002%	0.002	0	1.23	0.40±0.04	0.00004
POCl_3 0.002% + Fungamyl	0.002	10 FAU/g	0.00	0.00±0.00	0.00000
POCl_3 0.002% + Termamyl	0.002	10 KHU/g	0.00	0.00±0.00	0.00000
POCl_3 0.002% + Liquozyme	0.002	10 KHU/g	15.75	5.14±2.32	0.00054
POCl_3 0.002% + Kleistase	0.002	10 AU/g	18.66	6.09±2.61	0.00064

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

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

²⁾DS: degree of substitution

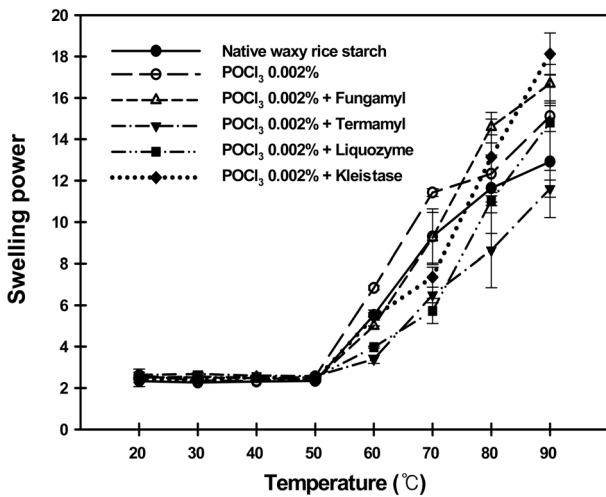


Fig. 1. Swelling power of CLE waxy rice starches.

50°C에서 2.3-2.5로 일정하다가 60°C에서 3.3-5.5로 증가하기 시작하여 90°C까지 11.6-18.1로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고, 변성되지 않은 천연 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타내었다. 효소의 종류의 따른 팽윤력은 Kleistase로 처리한 찹쌀 전분이 다른 효소로 처리한 찹쌀 전분들에 비해 높았다. 일반적으로 가교화 전분의 경우 상대적으로 낮은 팽윤도와 용해도를 나타내는 특성을 보이는데 본 연구 결과에서 팽윤력은 상대적으로 높게 나타났다. 가교화 반응은 일반적으로 두 가지 단계를 거쳐서 일어나는데, 치환반응이 먼저 일어나고, 치환된 부분과 근접해있는 전분 분자간의 가교화 반응이 일어난다. 이러한 가교화 반응은 대부분 전분입자의 무정형 영역을 이루고 있는 아밀로오스 분자와 아밀로펙틴의 분지점 사이에서 일어나는 것으로 찹쌀 전분의 경우 아밀로오스 함량이 거의 없어 상대적으로 적은 양의 가교화 반응이 일어나고 부분적인 치환반응이 동시에 일어남으로 인해 팽윤력의 증가를 나타낸 것으로 생각된다.

CL 및 CLE 찹쌀 전분의 용해도를 Fig. 2에 나타내었다. 천연 찹쌀 전분의 용해도는 20-90°C까지 2.0-6.2%로 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. CL 찹쌀전분의 용해도는 20-50°C에서는 천연 찹쌀 전분과 비슷한 용해도를 보이다가 20-90°C까지 2.2-2.9%로 완만하게 나타나 천연전분보다 낮은 용해도를 보였다. CLE

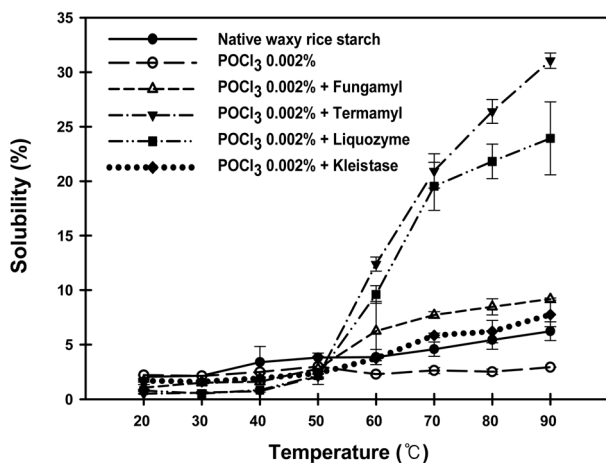


Fig. 2. Solubility of CLE waxy rice starches.

찹쌀 전분의 용해도는 20-50°C에서는 천연 찹쌀 전분보다 낮은 용해도를 보이다가 60°C에서 천연 찹쌀 전분보다 증가하기 시작하여 90°C까지 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 Termamyl과 Liquozyme의 경우 유난히 높은 용해도를 보였는데 이는 일부 전분들이 적게 팽윤되고 단분자로 잘라진 전분입자가 많아지면서 용해도가 높아진 것으로 보이며, 본 연구의 RVA 특성 역시 전분이 분해되면서 적은 점도를 나타낸 것으로 보인다. Yu 등(23)은 찹쌀전분의 가교화가 팽윤력은 상대적으로 높게, 용해도는 낮게 해준다고 하였다. 이는 가교화 반응이 치환반응과 가교반응을 동시에 일으켜 나타난 결과로 이에 효소처리를 하였을 경우 근접해 있는 전분분자의 분자사슬이 일부 전분 분자들의 전분 가수 분해물인 glucose, maltose, maltooligosaccharide, maltodextrin 등의 저분자 물질로 분해되어 용출된 것으로 팽윤력은 높게 용해도는 낮게 해준것으로 판단된다.

등온흡습곡선

등온흡습곡선은 수분의 결합형태에 따라 크게 5가지의 다른 형태로 분류될 수 있다. Type I isotherm은 전 포화수증기압 영역에서 단분자층의 흡습을 나타내는 경우이고, type II isotherm의 경우 높은 포화수증기압에서는 다분자층의 흡습이 낮은 포화수증기압 하에서는 단분자 층의 흡습이 일어난다. Type III isotherm은 전 포화수증기압 영역에서 다분자층의 흡습이 일어난는 경우이다. Type IV와 V isotherm의 경우 상대적으로 높은 포화수증기압하에서 micropore와 mesopore에서 물의 응축이 일어난는 경우이다(24).

CL 및 CLE 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 3에 나타내었다. CLE 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 일반 곡류전분에서 나타나는 전형적인 sigmoid형의 곡선(Type II isotherm)을 나타내었고 수분활성도 0.11-0.94 범위의 수분활성도에서 CL 및 CLE처리에 따른 차이는 나타나지 않았다. CL 찹쌀 전분의 경우 주어진 수분활성도에서 천연 찹쌀 전분과 비슷한 수분함량을 나타내었으며, CLE 찹쌀 전분의 경우 주어진 수분활성도에서 천연 찹쌀 전분보다 낮은 수분함량을 나타내어 water holding capacity가 상대적으로 약간 낮은 것으로 나타났으나, 시료간 유의적인 차이는 나타나지 않았다.

X-ray 회절분석

CL 및 CLE 찹쌀 전분의 X-ray 회절도를 Fig. 4에 나타내었으

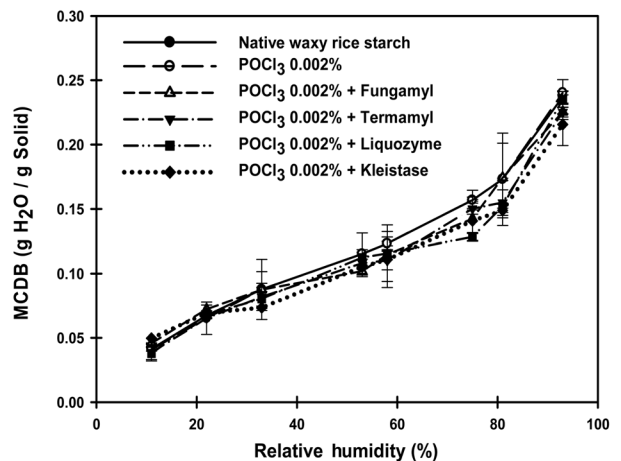


Fig. 3. Moisture sorption isotherm of CLE waxy rice starches.

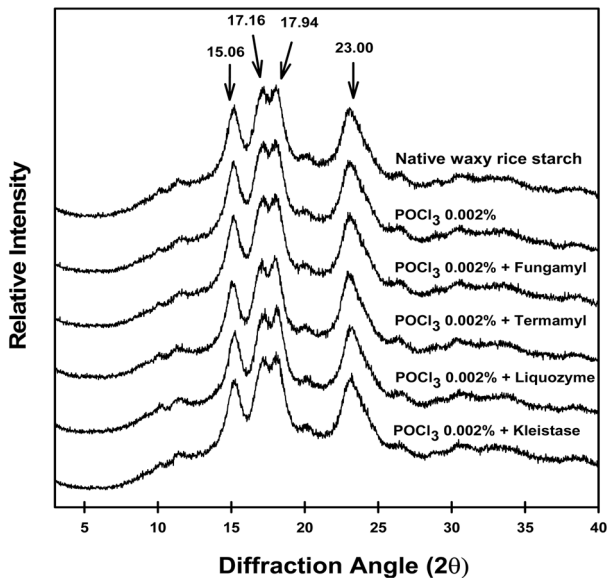


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of CLE waxy rice starches.

Table 5. Relative crystallinity of CLE waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity(%) ^a
Native waxy rice starch	11.96±0.31 ^a
POCl ₃ 0.002%	12.01±0.04 ^a
POCl ₃ 0.002% + Fungamyl	12.02±0.03 ^a
POCl ₃ 0.002% + Termamyl	12.25±0.21 ^a
POCl ₃ 0.002% + Liquozyme	11.95±0.06 ^a
POCl ₃ 0.002% + Kleistase	11.84±0.09 ^a

^aRelative crystallinity(%) = Ac/(Aa+Ac)×100
 Aa = amorphous area on the X-ray diffractogram
 Ac = crystallized area on the X-ray diffractogram

며, 상대적 결정화도는 회절도형으로부터 Komiya 방법(19)에 따라 계산하여 Table 5에 나타내었다.

X선 회절에 의해서 CLE 찹쌀 전분의 구조를 조사해 본 결과 찹쌀 전분들 모두 회절 각도 15°, 17°에서 2개의 peak, 23°에서 강한 peak를 보이는 전형적인 A형의 회절양상을 나타내었다. CL 및 CLE 찹쌀 전분 시료의 경우 시료들간의 유의적인 차이가 나타나지 않았으며, 가교화 및 효소에 따른 상대적 결정화도가 유

Table 6. RVA pasting properties of CLE 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	64.7±0.2 ^{b*}	205±1 ^c	3.7±0.0 ^{ab}	94±1 ^d	117±0 ^d	112±2 ^c	24±1 ^d
POCl ₃ 0.002%	66.0±0.5 ^{ab}	287±1 ^b	3.8±0.0 ^{ab}	198±2 ^a	260±1 ^a	89±3 ^d	63±1 ^a
POCl ₃ 0.002% + Fungamyl	66.7±0.7 ^a	291±1 ^b	3.6±0.0 ^c	165±1 ^c	206±0 ^c	126±0 ^a	41±1 ^c
POCl ₃ 0.002% + Termamyl	67.2±0.6 ^b	9±1 ^c	3.3±0.0 ^d	7±1 ^f	9±1 ^f	2±0 ^f	2±0 ^e
POCl ₃ 0.002% + Liquozyme	65.7±0.7 ^{ab}	23±1 ^d	3.3±0.1 ^d	14±0 ^e	18±0 ^e	9±1 ^f	4±0 ^e
POCl ₃ 0.002% + Kleistase	64.6±0.2 ^b	305±4 ^a	3.6±0.0 ^{bc}	186±6 ^b	239±6 ^b	119±1 ^b	53±1 ^b

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

**RVU: Rapid Visco-analyzer Units

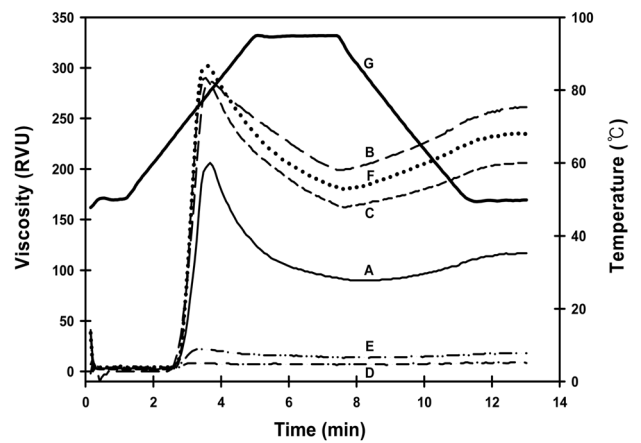


Fig. 5. RVA pasting properties of CLE waxy rice starches. A: Native waxy rice starch; B, POCl₃ 0.002%; C, POCl₃ 0.002%+Fungamyl; D, POCl₃ 0.002%+Termamyl; E, POCl₃ 0.002%+Liquozyme; F, POCl₃ 0.002%+Kleistase; G, Temperature.

사하였다. 따라서 가교화 및 효소처리가 X 선 회절 pattern 영역에는 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었으며, 가교화 및 효소처리가 무정형 영역에만 영향을 준 것을 확인할 수 있었다.

RVA 특성 변화

CL 및 CLE 찹쌀 전분의 RVA pasting curve를 Fig. 5에 나타내었고, RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 분석 결과를 Table 6에 나타내었다. 호화개시온도란 RVA pasting curve에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점에서의 온도로 본 실험에서는 변성되지 않은 천연 찹쌀 전분의 경우 64.7°C로 나타났으며, CL 찹쌀전분의 경우 66.0°C, CLE 찹쌀 전분의 경우 64.6-67.2°C로 호화개시온도가 천연 찹쌀 전분에 비하여 다소 높아지는 경향을 보였다. CLE 찹쌀전분의 호화개시 온도가 높아지는 것은 가교제의 영향에 의한 것으로 생각된다.

천연 찹쌀 전분의 최고 점도는 205 RVU로 나타났으며, CL 찹쌀전분은 287 RVU, CLE 찹쌀 전분은 각기 다른 분해효소에 따라 9-305 RVU로 천연 찹쌀 전분과는 상이한 점도를 나타내었다. 가교화 전분의 경우, 전분 분자간의 가교화 공유결합의 영향으로 최고 점도가 낮아지는 것이 일반적이거나 본 연구에서 가교화는 오히려 최고 점도를 증가시키는 것으로 나타났다. Yu 등(23)의 결과에서와 같이 미량의 가교제를 사용했을 때 최고 점도가 높아지다가 가교제가 어느 이상 첨가될 때부터 점도가 낮아지는 연

구 결과로 알 수 있듯이 미량의 가교제 사용은 가교반응보다는 치환반응이 더 많이 일어남에 따라 치환전분의 특성인 최고 점도의 증가를 나타낸 것으로 보여진다. Fungamyl과 Kleistase로 처리한 찹쌀 전분에서 최고 점도가 다소 높게 나왔으며, 이는 천연 찹쌀 전분보다 효소처리 영향은 적게 받고 가교화의 영향을 많이 받은 결과라고 할 수 있다. 반대로 Termamyl과 Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분에서 최고 점도가 다소 낮게 나왔으며, 천연 찹쌀 전분보다 효소의 영향은 크게 받고 가교화의 영향을 적게 받은 결과라고 할 수 있다.

전분 현탁액을 95°C에서 50°C로 냉각시킬 때에 전분입자가 붕괴되기 쉬운 정도를 나타내는 breakdown의 경우 천연 찹쌀 전분이 112 RVU로 나타났으나, CL 찹쌀전분은 89 RVU로 나타났으며, CLE 찹쌀 전분은 분해 강도가 다른 효소 처리에 따라 2-126 RVU로 다양하게 나타났다. Breakdown도 최고 점도와 비슷한 경향을 나타내었는데 Termamyl과 Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분의 경우, 효소의 영향이 가교화보다 크게 작용하여 breakdown이 작아진 결과를 보였으며, Fungamyl과 Kleistase로 처리한 찹쌀 전분의 경우에는 효소의 영향보다 가교화의 영향이 크게 작용한 결과라고 생각된다.

냉각 후 점도가 상승하는 정도(노화의 정도)를 나타내는 setback의 경우 CL 찹쌀 전분은 63 RVU, CLE 찹쌀 전분이 2-53 RVU로 천연 찹쌀 전분의 24 RVU보다 Fungamyl과 Kleistase로 처리한 찹쌀 전분은 높아지고, Termamyl과 Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분은 낮아지는 경향을 나타내었다. 따라서 Termamyl과 Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분은 전반적으로 효소에 의한 가수분해가 강하게 진행되어 온도에 따른 점도의 변화가 크게 나타나지 않았으며, Fungamyl과 Kleistase로 처리한 찹쌀 전분은 효소에 의한 가수분해가 상대적으로 미약하게 진행되어 가교화에 의한 특성을 더 많이 나타낸 것으로 생각된다.

DSC 열적 특성

CL 및 CLE 찹쌀 전분의 DSC 열적 특성 값을 Table 7에 나타내었다. 천연 찹쌀 전분의 경우 호화개시온도(T_0)는 55.5°C였으나, CL 찹쌀전분은 55.7°C, CLE 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl로 처리한 찹쌀 전분에서는 56.5°C, Termamyl로 처리한 찹쌀 전분에서는 55.9°C, Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분에서는 55.6°C, Kleistase로 처리한 찹쌀 전분에서는 56.1°C로 나타나는 것으로 보아 가교화 및 가교화 후 효소처리가 호화개시온도에 영향을 주지 않는 것으로 보여진다.

최대호화온도(T_p)의 경우 천연 찹쌀 전분은 67.6°C이고, CL 찹쌀전분의 경우 70.5°C, CLE 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl로 처리

한 찹쌀 전분에서는 66.9°C, Termamyl로 처리한 찹쌀 전분에서는 66.5°C, Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분에서는 65.4°C, Kleistase로 처리한 찹쌀 전분에서는 65.5°C로 천연 찹쌀전분보다 CL 찹쌀전분은 다소 증가, CLE 찹쌀전분은 다소 감소하였다.

호화종결온도(T_c)의 경우 천연 찹쌀 전분은 79.1°C이고, CL 찹쌀전분의 경우 84.7°C, CLE 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl로 처리한 찹쌀 전분에서는 80.1°C, Termamyl로 처리한 찹쌀 전분에서는 76.9°C, Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분에서는 78.4°C, Kleistase로 처리한 찹쌀 전분에서는 77.2°C로 나타났으며 시료간의 유의적인 차이는 없었다.

호화엔탈피(ΔH)는 천연 찹쌀 전분이 9.0 J/g, CL 찹쌀전분은 9.6 J/g, CLE 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl로 처리한 찹쌀 전분에서는 8.5 J/g, Termamyl로 처리한 찹쌀 전분에서는 8.4 J/g, Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분에서는 8.9 J/g, Kleistase로 처리한 찹쌀 전분에서는 8.8 J/g로 나타나 천연 찹쌀 전분보다 상대적으로 낮은 호화엔탈피를 나타냈으나 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 따라서 가교화 및 효소처리가 찹쌀 전분의 호화온도와 엔탈피에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 Chatakanonda 등(25)이 보고한 대로 가교화가 전분의 결정 용해 엔탈피에 큰영향을 미치지 않는다는 내용과 일치하는 결과이다.

요 약

찹쌀 전분을 가교화 후 4가지 상업용 α -amylase 효소와 반응시켜 CLE 찹쌀 전분을 제조하고 이들의 이화학적 특성을 연구하였다. CLE 찹쌀 전분의 팽윤력 및 용해도는 천연 찹쌀 전분에 비해 다소 증가되는 경향을 보였다. 등온흡습곡선에서는 CLE 처리에 따른 수분 감소현상을 보였으나 유의적인 차이는 없었다. RVA특성을 검토한 결과 Termamyl과 Liquozyme으로 처리한 찹쌀 전분은 전반적으로 효소에 의한 가수분해가 강하게 진행되어 온도에 따른 점도의 변화가 크게 나타나지 않았으며, Fungamyl과 Kleistase로 처리한 찹쌀 전분은 효소에 의한 가수분해가 상대적으로 미약하게 진행되어 가교화에 의한 특성을 더 많이 나타내었다. DSC 열적 특성의 경우 호화개시온도, 호화종결온도 그리고 호화온도범위, 호화 엔탈피 모두 각 전분간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. X-ray 회절 분석 결과 또한 CLE 찹쌀 전분과 천연 찹쌀 전분 모두 A형의 결정 형태를 나타내었고, 상대적 결정화도의 차이가 나타나지 않는 것으로 보아 가교화 및 가교화후 효소처리가 찹쌀 전분의 결정형영역에는 영향을 주지 않는 것으로 보여진다.

Table 7. Differential scanning calorimetric characteristics of CLE waxy rice starches

Sample	Melting temperature (°C)			ΔT (°C) ⁴⁾	ΔH (J/g) ⁵⁾
	T_0 ¹⁾	T_p ²⁾	T_c ³⁾		
Native waxy rice starch	55.5±0.1 ^{a*}	67.6±1.3 ^b	79.1±1.0 ^{bc}	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±1.9 ^a	9.6±2.0 ^a
POCl ₃ 0.002%+Fungamyl	56.5±1.0 ^a	66.9±0.2 ^b	80.1±0.5 ^b	23.6±2.2 ^b	8.5±0.4 ^a
POCl ₃ 0.002%+Termamyl	55.9±0.4 ^a	66.5±0.9 ^{bc}	76.9±3.2 ^c	21.0±0.6 ^b	8.4±0.5 ^a
POCl ₃ 0.002%+Liquozyme	55.6±1.0 ^a	65.4±1.1 ^{bc}	78.4±2.4 ^{bc}	22.8±2.6 ^b	8.9±0.6 ^a
POCl ₃ 0.002%+Kleis tase	56.1±0.7 ^a	65.5±0.2 ^c	77.2±0.6 ^{bc}	21.1±1.4 ^b	8.8±0.8 ^a

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

¹⁾ T_0 : onset temperature, ²⁾ T_p : peak temperature, ³⁾ T_c : conclusion temperature, ⁴⁾ ΔT : $T_c - T_0$, ⁵⁾ ΔH : crystal melting enthalpy

감사의 글

본 연구는 농림부 농림기술개발사업의 지원에 의해 수행된 연구이며 이에 감사드립니다(204055-03-3-WT011).

문헌

- Alexander RJ. Modified starches and their uses. pp. 1-5. In: Food Application. Korean Corn Processing Industry Association, U.S. Grains Council Washington DC, USA (1995)
- Pomeranz Y. Carbohydrates. Starch. pp. 68-69. In: Functional Properties of Food Components. 2nd ed. Academic Press, New York, USA (1991)
- Wurzburg OB. Nutritional aspects and safety of modified food starches. *J. Food Sci. Nutr.* 44: 74-79 (1986)
- Rutenberg MW, Solarek DX. Starch derivatives: Production and uses. pp. 324. In: Starch Chemistry and Technology 2nd ed. Whistler RL, BeMiller JN, Paschall EF (ed). Academic Press, New York, USA (1984)
- Wurzburg OB. Introduction. p. 12. In: Modified Starches: Properties and Uses. Wurzburg OB (ed). CRC Press, FL, USA (1987)
- Dumoulin Y, Cartilier LH, Mateescu MA. Cross-linked amylose tablets containing α -amylase: An enzymatically-controlled drug release system. *J. Control. Release* 60: 161-167 (1999)
- Tester RF, Yousuf R, Karkalas J, Kettlitz B, Roper H. Properties of protease-treated maize starches. *Food Chem.* 110: in press (2008)
- Puchongkavarin H, Varavinit S, Bergthaller W. Comparative study of pilot scale rice starch production by an alkaline and an enzyme process. *Starch* 57: 134-144 (2005)
- Yamamoto K, Sawada S, Onogaki T. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku* 20: 99-104 (1973)
- Zheng GH, Han HL, Bhatta RS. Functional properties of cross-linked and hydroxypropylated waxy hull-less barley starches. *Cereal Chem.* 76: 182-188 (1999)
- Yu C. Physicochemical properties of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches and its application to Yukwa. *Institute of Life Science & Resources, Kyung Hee Univ.* 26: 1-7 (2007)
- AOAC. Official Methods of Analysis. 16th ed. Method 948.09, Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1985)
- Smith RJ, Caruso JL. Determination of phosphorus. pp 42-46. In: *Methods in Carbohydrate Chemistry. IV. Starch.* Whistler RL (ed). Academic press, NY, USA (1964)
- Rungtiwa W, Sujin S, Bovornlak O, Saiyavit V. Zeta potential and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches. *Starch* 57: 32-37 (2005)
- Schoch TJ. Swelling power and solubility of granular starches. pp. 106. In: *Methods of Carbohydrate Chemistry.* Whistler RL (ed.) Academic Press, New York, USA (1964)
- Koo HJ, Park SH, Jo JS, Kim BY, Hur NY, Baik MY. Physicochemical characteristics of 6-year-old korean ginseng starches. *LWT-Food Sci. Technol.* 38: 801-807 (2005)
- 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)
- 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)
- 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)
- Tester RF, Qi X. Molecular basis of the gelatinization and swelling characteristics of waxy barley starches grown in the same location during the same season. part I. composition and alpha-glucan fine structure. *J. Cereal Sci.* 39: 47-56 (2004)
- Rungtiwa W, Sujin S, Bovornlak O, Saiyavit V. Zeta potential and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches. *Starch* 57: 32-37 (2005)
- Roy LW, James NB, Eugene FP. Starch. Chemistry and technology. 2nd ed. pp. 516-528. In: *Physicochemical Properties of Rice Starch.* Academic Press, New York, USA (1984)
- Yu C, Choi HW, Kim CT, Ahn SC, Choi SW, Kim BY, Baik MY. Physicochemical properties of cross-linked waxy rice starches and its application to Yukwa. *Korean J. Food Sci. Technol.* 39:534-540 (2007)
- Olvido I, Julio LB. Water agar-agar equilibrium: Determination and correlation of sorption isotherms. *J. Food Sci.* 34: 209-216 (1999)
- Chatakanonda P, Varavinit S, Chinachoti P. Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch. *LWT-Food Sci. Technol.* 33: 276-284 (2000)