KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. Vol. 41, No. 4, pp. 369~373 (2009)

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

호화전분의 쌍축형 압출성형에서 전분액화 및 체류시간 분포

김성욱 · 이승주*
동국대학교 식품공학과

Starch Liquefaction and Residence Time Distribution in Twin-Screw Extrusion of α-Starch

Sung-Uk Kim and Seung Ju Lee*
Department of Food Science and Technology, Donggguk University

Abstract α-Waxy corn starch was used as a feed for twin-screw extrusion in order to enhance starch liquefaction with added thermostable α-amylase (derived from *Bacillus licheniformis*). The residence time distribution and starch liquefaction were investigated. The starch liquefaction was analyzed in terms of reducing sugar contents, molecular size from gel permeation chromatography (GPC), and microstructure from scanning electron microscopy (SEM). The use of α-starch contributed to the production of more reducing sugar than the use of raw starch use alone. From GPC, the effect of α-starch on the molecular size reduction was shown to be small. From SEM, irregular and damaged surface were observed on the extrudate from α-starch, as compared to those from raw starch. The spread of residence time distribution curves was greater with feed of α-starch than raw starch, indicating that α-starch was hard to flow forward during extrusion. This could be improved by increasing the feed moisture content and barrel temperature of extruder.

Key words: twin-screw extrusion, starch liquefaction, α-starch, residence time distribution

서 론

전분으로부터 당의 제조는 일반적으로 전분을 호화시키고 산 또는 효소로 액화(liquefaction) 시켜 최종 당으로 분해하는 과정을 거친다(1,2). 압출성형은 전분의 호화와 액화를 동시에 얻을 수 있는 효율적인 공정으로 당 제조의 전처리 수단으로 활용된 바 있다(3,4). 그러나 압출성형기내 체류시간이 매우 짧기 때문에 충분한 액화 반응을 일으키는 데는 여전히 어려움이 남아 있다. 그런데 만약 이미 호화된 전분을 압출성형 원료로 사용한다면 호화과정이 생략되기 때문에 액화가 더 용이하게 될 것임을 가정할 수 있다. 또한 효소를 함께 첨가한다면 더 큰 효과를 기대할 수 있다.

압출성형 공정은 배럴(barrel) 안에서 회전하는 스크루에 의하여 식품 소재가 혼합되면서 강력하게 마찰되어 층 밀림(shear)과 동시에 열을 받아 소재의 성질을 분자결합 수준까지도 바꿀 수 있는 일종의 생물반응기로 알려져 있다. 즉, 열과 기계적 에너지를 동시에 공급하고 원료의 혼합기능이 높아서, 변성전분 제조에 효과적인 방법으로 적용된 바 있다(5-7). 또한 전분의 압출성형에 내열성 효소를 첨가하여 액화 효과를 증가시킬 수 있었다(8,9). 그러나 전분 액화를 위하여 압출성형에 이미 호화된 전분과 함께 효소를 사용한 시도는 전무하다. 한편, 압출성형에서 전분의 반응성을 높이기 위하여 그 원료로 직접 호화전분을 사용하여 변성전분의 제조를 시도한 바 있다(7). 즉, 전분을 cationization 시키기 위하여 미리 호화시킨 전분과 관련 시약을 함께 압출성형한 결과, 생 전분을 사용한 경우보다 그 반응성이 크게 향상되었다. 또한 Singh과 Rizvi(10)는 초임계유체 압출성형에 전분계 생고분자를 제조하는데 호화전분을 원료로 사용한 바 있다.

압출성형조건은 배럴온도, 스크루 회전속도, 원료투입량, 수분함량이며, 품질과 가장 직결되는 측정변수는 배럴내 압력, 토출구 온도, SME(specific mechanical energy), 체류시간분포 등을 들 수 있다(11). 특히, 원료가 호화전분과 같이 고 점질일 경우 압출성형기내 원료투입과 압출이 어렵게 되어 물질 간 체류시간에 큰 변화가 나타날 수 있다(10,12,13).

따라서, 본 연구에서는 압출성형에 의한 전분의 액화반응을 높이기 위하여 직접 호화전분을 효소와 함께 사용하였다. 그 효과는 생전분과 비교하여 환원당, 분자량 분포를 측정하였으며 주사전자현미형에 의한 미세구조를 관찰하였다. 또한 호화전분을 압출성형 원료로 직접 사용할 경우 예상되는 높은 점질성에 따른 압출의 어려움을 체류시간분포를 통하여 분석하였다.

재료 및 방법

재료

압출성형의 원료로 호화찰옥수수전분(α-waxy corn starch, Sewon Co. Ltd., Seoul, Korea) 또는 생찰옥수수전분(raw waxy corn starch, Sewon Co. Ltd.)을 사용하였다. 또한 효소로 α-amylase (from *Bacillus licheniformis*; Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)를 사용하였다.

*Corresponding author: Seung Ju Lee, Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
Tel & Fax: 82-2-2260-3372
E-mail: lseungju@dongguk.edu
Received April 14, 2009; revised July 9, 2009;
accepted July 11, 2009

압출성형

쌍축형 압출성형기(Festina-40, Namsung Co. Ltd., Seoul, Korea)의 스크루(직경 44 mm)는 동방향 자가청소형으로서 L/D는 16이고 그 조합은 원료공급부에서 배출구 쪽으로 30 mm pitch×60 mm long(4개), 20 mm×40 mm(1개), 5 discs×20 mm(kneading block, 2개), 20 mm×20 mm(1개), 20 mm×40 mm(4개), 20 mm×20 mm (reverse screw, 2개), and 20 mm×40 mm(4개)로 조립되었다. 2단의 전기히터, 냉각수에 의한 냉각기와 물 공급 장치가 장착되었다. 물 공급은 큰 용기에 미리 5,000 mL 증류수에 10 mL의 효소액(500 SKB units)을 혼합한 후 정량펌프로 구성된 장치로 공급하였다.

압출성형기의 스크루 회전속도를 180 rpm으로 고정하고 원료의 투입속도는 두 가지 전분 모두 325 g/mim, 압축부위의 온도(80, 90, 100°C), 원료 투입시 수분함량(26, 33, 40%)의 조건에서 압출물을 채취하였다.

압출성형 체류시간 측정

압출성형기가 정상상태에 도달했을 때 적색2호색소 0.1 g을 원료투입구에 투입한 후 사출구를 통해 나온 압출성형물에 적색이 보이지 않을 때까지 5초 간격으로 시료를 채취하여 시간경과에 따른 색도 변화를 색도계(CR-200, Minolta Co., Osaka, Japan) 이용하여 적색에 해당하는 a 값을 측정 그래프에 도시하였다(14).

환원당 측정

압출성형물을 건조 후 분쇄하여 40 mesh 이하의 시료 2 g을 50 mL 원심분리관에 넣고 0.2 M acetate 완충용액(pH 3.5) 30 mL을 가한 후 10분간 vortexing 한 뒤 5000×*g*에서 원심분리하여 그 상등액에 대하여 DNS(3,5-dinitrosalicylic acid)법으로 550 nm에서 환원당 생성량을 측정하였다(15).

Gel permeation chromatography

Gel로는 Sepharose(CL-2B, Pharmacia Co., San Francisco, USA) 및 eluent 용액으로는 0.2 N KOH를 사용하였다. 시료제조는 2 N KOH 10 mL에 분말시료를 1%(w/v) 농도가 되게 가한 후 10분간 vortexing 하고 2시간 동안 정치시킨 후 다시 10분간 vortexing 하였다. 이 시료를 90°C로 가열하여 완전히 녹인 후 0.2 N KOH 용액이 되게 증류수로 희석하여 10분간 vortexing하고 10,000×*g*에서 30분간 원심분리하여 전분 이외의 불순물을 제거한 상징액 2 mL를 취하여 chromatography용 eluent로 사용하였다. Eluent flow rate는 20 mL/hr로 고정시켰으며 실험 온도는 4°C를 유지하고 한 튜브 당 3 mL씩 취하였다. 용출된 fraction은 phenol-sulfuric acid 법으로 총 당량에 대한 흡광도(490 nm)를 측정하여 전분 분자의 상대적인 크기 분포로 나타내었다(16,17).

미세구조 관찰

압출성형물의 미세구조를 JSM-6400 주사전자현미경(scanning electron microscope, JSM-6400, Jeol Ltd., Akishima-shi, Japan)으로 관찰하였다(15,17,19). 이미 건조 상태인 압출성형물을 추가적으로 상온에서 3일간 진공 건조한 시편을 금박 코팅 후 20 kV에서 2,000배로 관찰하였다.

통계 처리

MS Excel 프로그램을 사용하였으며, 환원당에 대하여 반복이 있는 이원분산분석(two-way ANOVA)를 적용하였다. 압출성형온도 및 수분함량에 대한 주효과 및 상호작용효과를 분석하였다.

결과 및 고찰

압출성형공정을 사용한 전분액화를 더욱 효과적으로 하기 위하여 이미 호화된 찰옥수수전분에 α-amylase를 첨가하여 압출성형의 원료로 사용하였다.

체류시간 분포

압출성형기 내부 체류시간의 분산도는 호화전분과 생전분 모두 원료의 수분함량과 배럴온도가 높아질수록 작아지는 경향을 보였고, 호화전분이 생전분보다 더 크게 나타났다(Fig. 1). 그러나 호화전분과 생전분의 사용에 따른 차이는 수분함량과 배럴온도가 높아짐에 따라 점차 감소함을 보였다. 분산도가 크게 되는 것은 원료가 잘 밀려가지 않음을 의미하며, 압출이 불균일하게 처리되어 압출물의 품질이 떨어진다(11). 이로부터 호화전분의 사용에 따른 분산도가 크게 되는 단점은 수분함량과 배럴온도를 높임으로서 극복될 수 있음을 알 수 있었다.

한편 Seker(18)는 전분의 압출성형에서 스크루 회전속도가 증가함에 따라 체류시간은 짧아지고 그 분산도는 작아지며, 수분함량에 따른 차이는 크지 않은 것으로 보고하였다. 또한 Singh와 Rizvi(10,12)는 초임계가스 CO_2를 주입하여 체류시간 및 분산도를 개선할 수 있다는 결과를 보고하였다. Gautam과 Choudhury(13)에 따르면 쌀가루 압출성형의 스크루 조합에 mixing elements의 위치 및 수에 따라 체류시간 및 그 분포가 크게 영향을 줄 수 있다고 하였다. 이로부터 분산도를 향상시키기 위한 또 다른 방법으로 스크루 회전속도, 초임계가스, 스크루에 mixing elements의 사용을 추가적으로 고려할 수 있을 것으로 생각된다.

환원당 생성량의 변화

환원당 생성량은 호화전분이 생전분의 경우보다 환원당 생성량이 많게 나타났으나 압출성형 온도가 증가함에 따라 그 차이가 감소하였다(Fig. 2). 또한 두 가지 전분 모두 배럴온도와 수분함량이 높아질수록 환원당 생성량이 증가하였으나, 수분함량 33%와 40%의 차이는 상대적으로 작게 나타났다. 이원분산분석의 결과 온도 및 수분함량 모두 주 효과가 유의적 차이가 있으며(n=5, $p<0.05$), 상호작용효과는 없는 것으로($p>0.05$) 나타났다. Kim과 Park(15)은 쌀전분이 세균성 α-amylase에 의하여 고온에서 더 분해된다고 보고한 바 있다. 이로부터 압출성형 온도, 수분 및 호화전분 사용의 효과는 효소작용의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 그런데 높은 온도에서의 호화전분 사용 및 수분함량의 효과가 상대적으로 크지 않은 이유는 내열성 효소의 사용에 따른 온도 효과가 크기 때문이며, 단 수분함량 26%의 경우에는 낮은 물공급에 따른 전분 질량당 효소량이 작았기 때문으로 생각된다.

Gel permeation chromatography에 의한 분자크기 분포

각 시료의 분자크기의 분포는 Fig. 3과 같다. 호화전분의 압출물이 생전분의 압출물보다 효소의 첨가 없이 압출한 경우에는 그래프에서 후기의 유출액에 해당하는 저분자 획분이 일부 증가하는 경향을 보였고, 효소를 첨가하고 압출한 경우에는 차이를 볼 수 없었다. 전반적으로 분자의 크기가 매우 불균일하게 나타났다. Sagar와 Merrill(17)은 전분을 압출성형할 때 분자량 변화를 gel permeation chromatography로 분석한 결과 분자량이 확연히 감소하였으며 이는 분자사슬의 절단에 의한 것임을 확인하였다. 그 밖의 여러 연구자들에 의해서도 압출성형이 전분의 분자량 감소에 유효하다는 보고가 된 바 있다(19-21). 본 연구에서는 호화전분을 직접 원료로 사용한 경우 압출성형의 전분 저분자화에 대

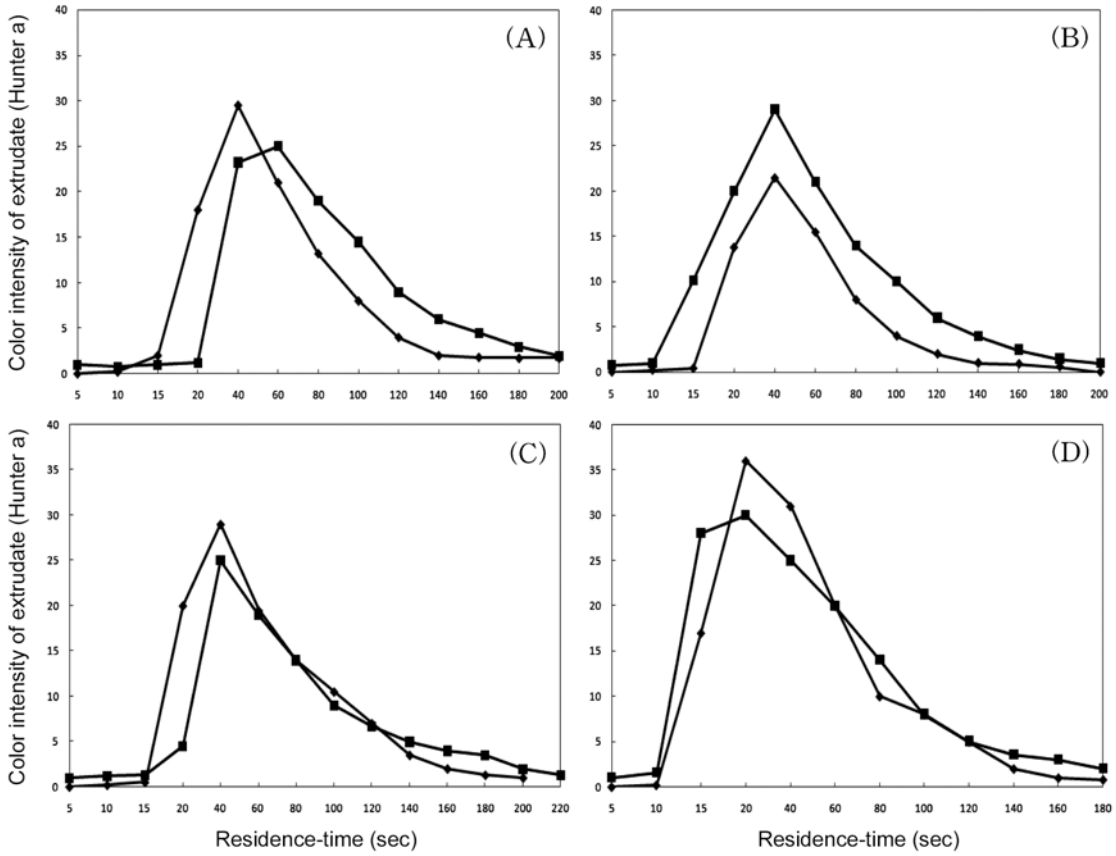

Fig. 1. Residence-time distribution curves during twin-screw extrusion of α-starch (■) and raw starch (◆) of waxy corn with added α-amylase. Extrusion conditions: barrrel temperature 80°C/feed water content 26% (A), 80°C/40% (B), 100°C/26% (C), 100°C/40% (D).

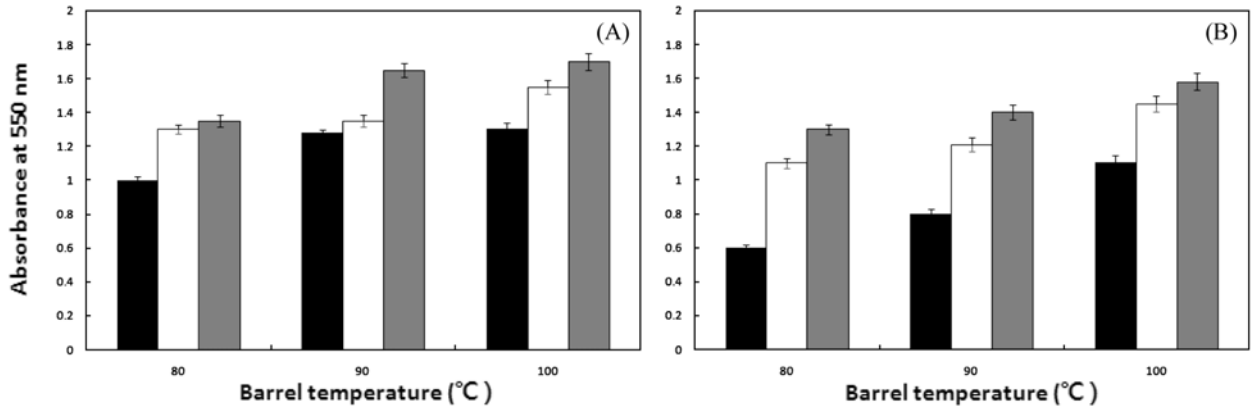

Fig. 2. Reducing sugar content of extrudates from twin-screw extrusion of α-starch (A) and raw starch (B) of waxy corn with added α-amylase at different extrusion conditions. ■, feed water content 26%; □, 33%; ▨, 40%. Error bars mean standard deviations. In two-way ANOVA with two factors (feed water content and temperature), main effects of two factors were significant (n=5, p<0.05), but interaction effect were not significant (p>0.05).

한 효과는 뚜렷하지 않았으나 효소를 사용하지 않고 얻은 압출물에 일부 차이를 보인 점으로 보아, 호화전분의 사용은 효소에 의한 저분자화 보다 순수 압출성형 효과에 의한 저분자화에 작용하는 것으로 예상할 수 있었으나, 이에 대한 추후 연구가 요구된다.

주사전자현미경에 의한 미세구조

호화전분의 압출물 표면이 생전분의 경우보다 더 침식된 것처럼 관찰되었다(Fig. 4). 주사전자현미경을 통한 압출물의 전분 미세구조는 그 특징을 찾아내고 해석하는데 매우 모호함이 따르는 것이 일반적이다. Pushpadass 등(22)은 압출성형된 전분의 주사전자현미경 사진에서 그 구조를 생전분의 알갱이 형태가 보이지 않는 형태라고 표현하였다. Fig. 4에서 생전분의 압출물 표면은 알갱이 구조보다는 무정형(amorphous state)의 모양으로 보였으므로, 이는 압출성형의 일반 효과라고 간주할 수 있었다. 그런데 호화전분의 압출물 표면은 무정형이 침식되어서 큰 공간이 간헐적으로 생성된 형태와 같은 생소한 모양으로, 이는 전분이 더 효과적으로 액화되었기 때문으로 생각된다.

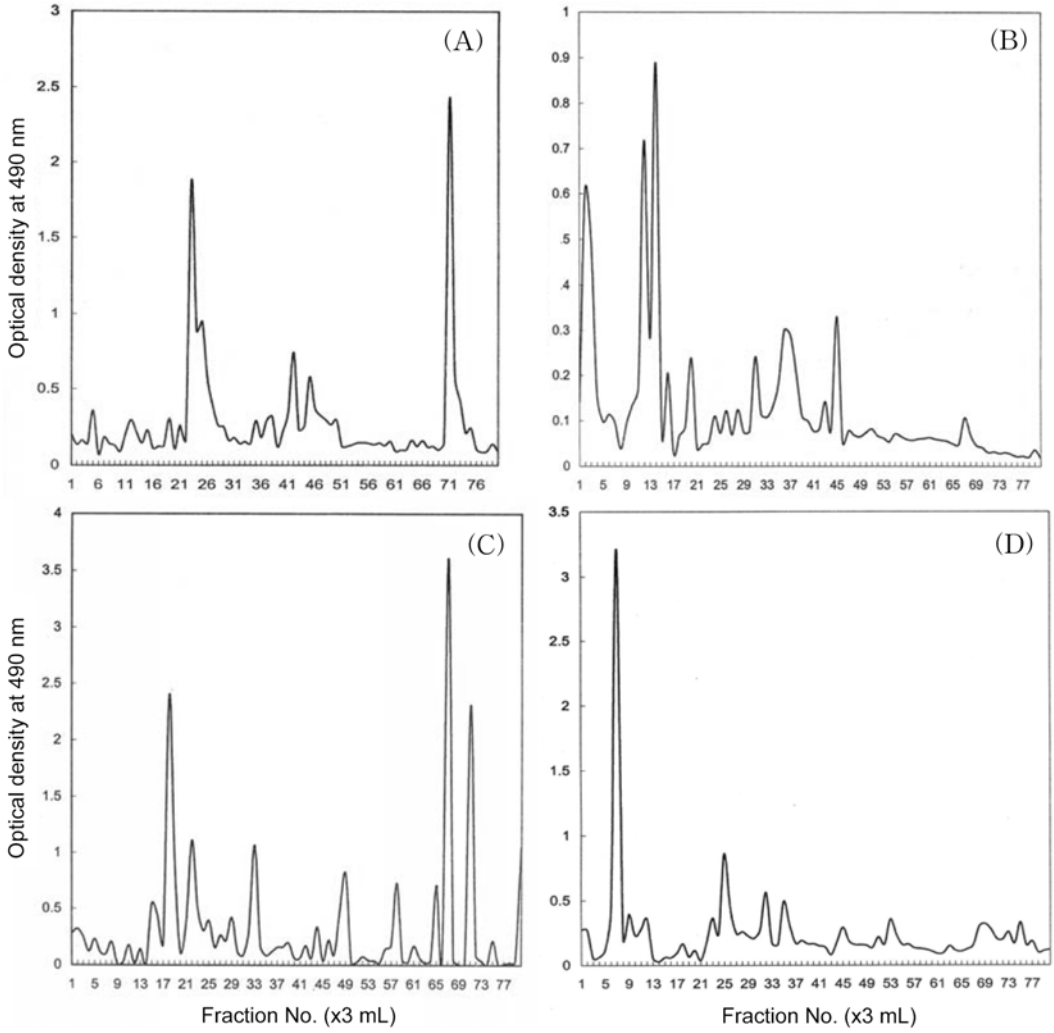

Fig. 3. Gel permeation chromatograms of extrudates from twin-screw extrusion of α-starch (A, B) and raw starch (C, D) of waxy corn at barrel temperature 80°C and feed water content 26%. (A) and (C), without added α-amylase; (B) and (D), with the enzyme.

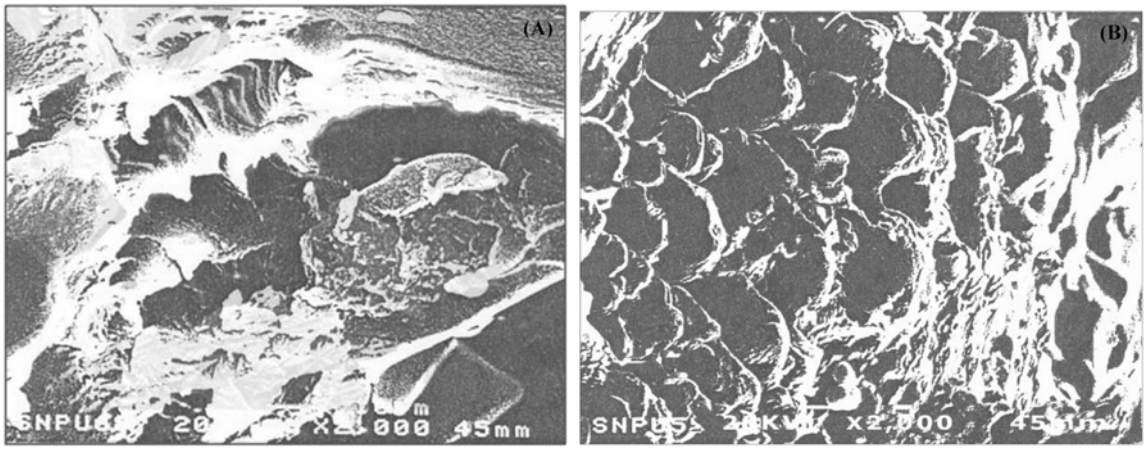

Fig. 4. Scanning electron micrographs (2,000× magnification) of extrudate surface from twin-screw extrusion of α-starch (A) and raw starch (B) of waxy corn with added α-amylase at barrel temperature 100°C and feed water content 40%.

요 약

전분액화에 호화찰옥수수전분가 쌍축형 압출성형의 원료로 직접 사용되었다. 그 액화 효과와 체류시간분포를 분석하였다. 내열성 α-amylase(*Bacillus licheniformis*로부터 분리)를 함께 첨가하여 사용하였다. 전분액화는 환원당측정, gel permeation chroma-

tography(GPC), 주사전자현미경을 통하여 분석하였다. 배럴온도와 수분함량이 높을수록 환원당 함량은 증가하였고, 호화전분의 경우 생전분보다 더 많은 환원당이 생성되었다. GPC에서 호화전분의 사용에 의한 저분자화 효과는 뚜렷하지 않았으나, 효소 첨가 없이 압출성형하는 경우에는 일부 효과가 있는 것으로 나타났다. 주사전자현미경의 미세구조에서는 호화전분을 쓸 경우 그 표면이 더 불규칙하고 침식되는 것을 관찰할 수 있었다. 종합적으로 호화전분의 사용이 전분액화에 효과가 있음을 알 수 있었다. 체류시간분포에서는 호화전분을 원료로 할 경우 그 분산도가 커지는 것으로 나타났다. 이는 호화전분은 압출성형의 흐름이 원만하지 않은 것을 의미하였으나, 배럴온도와 수분함량을 증가시킴에 따라 그 분산도를 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

문 헌

1. Lee YH, Park JS. Direct conversion of raw starch to maltose in an agitated bead enzyme reactor using fungal alpha-Amylase. Korean J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 19: 290-295 (1991)
2. Kim KH, Park SH. Liquefaction and saccharification of tapioca starch for fuel ethanol production. Korean J. Biotechnol. Bioeng. 10: 304-316 (1995)
3. Grafelman DD, Meagher MM. Liquefaction of starch by a single-screw extruder and post-extrusion static-mixer reactor. J. Food Eng. 24: 529-542 (1995)
4. Han JY, Kim MH, Tie J, Solihin BW, Ryu GH. Extrusion of ginseng root in twin screw extruder: Pretreatment for hydrolysis and saccharification of ginseng extrudate. J. Food Sci. Nutr. 11: 318-322 (2006)
5. Mali S, Grossmann MVE. Preparation of acetylated distarch adipates by extrusion. Lebensm.-Wiss. Technol. 34: 384-389 (2001)
6. Miladinov VD, Hanna MA. Starch esterification by reactive extrusion. Ind. Crop Prod. 11: 51-57 (2000)
7. Xie F, Yu L, Liu H, Chen L. Starch modification using reactive extrusion. Starch-Strke 58: 131-139 (2006)
8. Likimani TA, Sofos JN, Maga JA,. Harper JM. Extrusion cooking of corn/soybean mix in presence of thermostable α-amylase. J. Food Sci. 56: 99-105 (1991)
9. Vasanthan T, Yeung J, Hoover R. Dextrinization of starch in barley flours with thermostable alpha-Amylase by extrusion cooking. Starch-Strke 53: 616-622 (2001)
10. Singh B, Rizvi SSH. Residence time distribution (RTD) and goodness of mixing (GM) during CO_2-injection in twin-screw extrusion. Part I: RTD studies. J. Food Process Eng. 21: 91-110 (1998)
11. Guy R. Extrusion Cooking: Technology and Applications. CRC Press LLC, Boca Raton, FL, USA. pp. 88-92 (2000)
12. Singh B, Rizvi SSH. Residence time distribution (RTD) and goodness of mixing (GM) during CO_2-injection in twin-screw extrusion. Part II: GM studies. J. Food Process Eng. 21: 111-126 (1998)
13. Gautam A, Choudhury GS. Screw configuration effects on residence time distribution and mixing in twin-screw extruders during extrusion of rice flour. J. Food Process Eng. 22: 263-285 (1999)
14. Altomare RE, Ghossi P. An analysis of residence time distribution patterns in a twin-screw cooking extruder. Biotechnol. Progr. 2: 157-163 (1986)
15. Kim HY, Park KH. Characterization of bacterial α-amylase by determination of rice starch hydrolysis product. J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 29: 248-254 (1986)
16. Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Rebers PA, Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substance. Anal. Chem. 28: 350-356 (1956)
17. Sagar AD, Merrill EW. Starch fragmentation during extrusion processing. Polymer 36: 1883-1886 (1995)
18. Seker M. Residence time distributions of starch with high moisture content in a single-screw extruder. J. Food Eng. 67: 317-324 (2005)
19. Politz ML, Timpa JD, Wasserman BP. Quantitative measurement of extrusion-induced starch fragmentation products in maize flour using nonaqueous automated gel-permeation chromatography. Cereal Chem. 71: 532-536 (1994)
20. Rodis P, Wen LF, Wasserman BP. Assessment of extrusion-induced starch fragmentation by gel-permeation chromatography and methylation Analysis. Cereal Chem. 70: 152-157 (1993)
21. Wen LF, Rodis P, Wasserman BP. Starch fragmentation and protein insolubilization during twin-screw extrusion of corn meal. Cereal Chem. 67: 268-275 (1990)
22. Pushpadass HA, Marx DB, Hanna MA. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. Starch/Strke 60: 527-538 (2008)