

옥테닐 석시닐 무수물 변성찰쌀녹말의 이화학, 호화 및 유화특성

노준희 · 신말식*

전남대학교 식품영양과학부 및 생활과학연구소

Physicochemical, pasting, and emulsification properties of octenyl succinic anhydride modified waxy rice starch

Junhee No and Malshick Shin*

Division of Food and Nutrition, Human Ecology Research Institute, Chonnam National University

Abstract Waxy rice starch purified from *Hwaseonchal* white rice was modified by octenyl succinic anhydride (OSA) for use as an emulsifier. OSA-modified starches (1, 2, and 3% OSA, pH 8.5, 6 h) were investigated to understand their physicochemical and pasting properties, and emulsion stability. The degree of substitution (DS) of 1, 2, and 3% OSA starches was 0.0062, 0.0182, and 0.0214, respectively. FT-IR spectroscopy showed that OSA starches showed weak peaks at 1724 and 1572 cm^{-1} and the peak at 3300 cm^{-1} was reduced by an increase in the DS. Native and OSA starches showed A type crystallinity and a similar granular size. The OSA starch increased the peak viscosity, but decreased the onset and peak temperatures, and enthalpy with an increase in OSA concentration. The creaming index of emulsion of OSA starches decreased with an increase OSA concentration. It was suggested that the emulsion stabilizing capacity of OSA waxy rice starches increased with an increase in the OSA concentrations.

Keywords: waxy rice starch, octenyl succinic anhydride, degree of substitution, peak viscosity, emulsion stability

서 론

우리나라에서 주식으로 사용되는 쌀은 옥수수과 밀과 함께 세계의 3대 작물로 중요한 에너지 공급원이다. 2016년도 쌀 소비량은 61.9kg으로 작년에 비해 1kg(1.6%) 감소하고 있으며 국내산 쌀뿐만 아니라 수입 쌀도 매년 재고량이 증가하고 있다(1). 쌀의 소비를 증가시키기 위하여 쌀가루로 다양한 가공식품을 개발하고 있으나 제조업부분의 쌀 소비량은 주정 제조업(33.7%), 떡류 제조업(25.7%), 도시락 및 식사용 조리식품(15.2%), 탁주 및 약주 제조업(7.8%) 등으로 작년 대비 14.5% 증가하였다(2). 재고미를 소비하기 위한 방법으로 고미처리 방법에 의해 쌀가루를 생산할 수 있으나 밀가루 대체 쌀가루 수요 증가가 쉽지 않으며, 전통 떡은 저장된 쌀을 사용하면 품질이 떨어지기 때문에 현재 재고미의 활용성이 낮아 쌀 수급에 많은 어려움이 있다.

쌀에는 수분함량을 12% 기준으로 하였을 때 약 80% 정도의 녹말이 들어 있으며 쌀 녹말은 입자크기(2-8 μm)가 작고 알레르기 유발 가능성이 낮은 뿐 만 아니라 품종에 따라 아밀로스 함량과 특성이 다르다. 최근 현미에 우수한 영양성분과 기능성 물질이 함유되어 있음이 밝혀지면서 바이오 식품, 의약품 및 화장품과 산업소재 원료로 이용하고자 하는 연구에 관심이 증가되고

있다. 현미, 유색미 및 백미 쌀가루의 활용은 물론 구성성분 중에 녹말, 단백질, 지방질, 식이섬유와 파이토케미칼 등을 소재로 이용하려는 연구가 진행 중이다(3-5). 그 중에서 경제적인 성분인 녹말로 필요한 성질을 갖도록 물리, 화학 및 효소적으로 처리하여 제조한 변성녹말은 부가가치를 높일 수 있는 소재로 다양한 용도에 이용될 수 있다.

변성녹말은 물리적, 화학적 및 효소 처리에 의해 만들어지며 가공식품에 농후제, 안정제, 유화제, 약품에 정제분해 물질, 코팅 중이에 바인더로 사용된다. 변성에 의해 녹말은 가열, 산, 전단력, 냉각, 냉동에 대한 안정성이 증가되며 텍스처를 변화시키고 점성변화, 호화시간을 조절 또는 점성안정성이 증가된다(6,7). 화학적 변성녹말은 식품제조나 다른 산업공정에 넓게 사용되고 있다. 그 중에 옥테닐 석시닐 무수물(OSA, octenyl succinic anhydride)로 변성시킨 녹말은 Caldwell과 Wurzburg(8)에 의해 특허 등록 되었다. 이 녹말은 약 알칼리 조건하에서 녹말을 이루는 포도당의 탄소 2, 3번 위치의 OH기에 옥테닐기를 에스터 결합으로 연결하여 만들어진다. 이 OSA 변성녹말은 친수성기와 소수성기를 동시에 가지게 되어 효과적인 유화제라고 보고되었다(6,9). 미국 FDA에서는 1972년 OSA녹말을 승인하였으며 OSA 처리의 허가된 최대 농도는 3%로 치환도(DS, degree of substitution)는 약 0.2이다(10-13). 쌀 녹말의 작은 입자크기와 다양한 아밀로스 함량은 변성녹말의 특성을 다양화할 수 있으므로 GRAS로 인증된 OSA로 변성된 쌀 녹말을 제조하여 그 성질을 확인하였고(14,15) 이를 콜레스테롤을 함유하고 알레르기 단백질인 알레르기항원을 함유한 달걀노른자 등의 유화제를 대체하고자 하였다. 드레싱이나 베이커리 제품 등 유화제를 필요로 하는 식품조리나 가공에 식물성 유화제를 사용한다면 고부가가치 녹말소재로 활용할 수 있으며 유화액의 계면에 강한 필름막을 형성하여 응집을 막을 수

*Corresponding author: Malshick Shin, Division of Food and Nutrition, Human Ecology, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea
Tel: +82-62-530-1336
Fax: +82-62-530-1339,
E-mail: msshin@chonnam.ac.kr
Received April 17, 2017; revised May 25, 2017;
accepted May 25, 2017

있고 지방대체제로서도 사용이 가능할 것으로 생각되었다(9,12). 또한 국내 및 수입 재고미로 녹말을 분리하여 OSA 녹말소재로 활용성을 높이면 부가가치가 높은 영역으로 자리를 잡을 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 유화액의 유화안정성을 높이기 위한 유화제로서 가능성을 검토하기 위하여 찹쌀로부터 녹말을 분리하여 허용된 농도인 1, 2, 3%로 OSA 변성녹말을 제조하여 그 이화학 및 호화특성을 확인하였고 이를 이용하여 유화액의 유화안정성을 비교하였다.

재료 및 방법

재료

찹쌀은 경기도에서 2014년 수확한 화선찰벼를 백미로 도정하여 녹말원료로 사용하였으며 변성녹말 제조를 위한 OSA (octenyl succinic anhydride, CAS No. 26680-54-6)는 Milliken Chemical (Spartanburg, SC, USA)에서 구입하여 사용하였다. 유화액 제조를 위한 식용유(Corn oil, Baeksul, CJ Cheiljedang, Incheon, Korea)는 마트에서 구입하였고 첨가되는 잔탄검(xanthan gum)은 Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다.

찹쌀녹말의 제조

화선찰 백미로부터 녹말은 알칼리 침지법으로 분리하였다(16). 백미찹쌀을 물로 씻어 증류수에 4시간 수침하고 물을 버리고 0.2% 수산화소듐(NaOH) 용액을 가하여 1시간 침지하였다. 침지된 쌀알을 푸드 믹서(Hanarossak, Daesung Artlon Co., Seoul, Korea)로 간 다음 100메시(mesh)와 270메시 체를 차례로 통과하였다. 침전된 녹말현탁액을 원심분리기(Supra 22K, Hanil Science Industrial Co., Gimpo, Korea)를 이용하여 1,630×g에서 10분간 원심 분리하여 상층액은 버리고 노란색이 사라질 때까지 0.2% 수산화소듐 용액으로 반복 씻었다. 증류수로 씻은 후 1 N 염산(HCl) 용액으로 pH 7.0로 중화시키고 증류수로 3회 씻은 후 2,730×g에서 10분간 원심 분리하였다. 분리된 녹말은 실온에서 풍건하였고 녹말은 분쇄 후 100메시 체에 통과시켜 시료로 사용하였다.

OSA 변성녹말의 제조

화선찰 녹말로 OSA 변성녹말은 Liu 등(13)과 Simsek 등(17)의 방법을 일부 수정하여 제조하였다. 쌀 녹말(50 g, 건물당)을 3개 입구를 갖는 둥근 유리 반응기에 넣고 여기에 140 mL의 증류수를 넣고 자석막대를 넣은 후 자석젓개에 올리고 혼합하였다. 녹말 슬러리 용기의 한 쪽지에는 pH 전극을 꽂고 다른 쪽지로 1 N 수산화소듐 용액을 첨가하여 pH 8.5로 조절하였다. 여기에 OSA 액 1, 2와 3%(녹말 g 당)를 0.1 mL/min 속도로 첨가하며, 지속적으로 1 N 수산화소듐 용액을 사용하여 녹말현탁액의 pH를 pH 8.5±0.2로 조절하면서 6시간 반응시켰다. 반응이 끝난 후 1 N 염산으로 녹말 반응액을 pH 7로 맞추고 증류수로 씻고 원심분리하는 과정을 4회 이상 실시하였다(2,730 g×10분). 침전된 OSA 변성녹말은 실온에서 풍건하였고 이를 분쇄 후 100메시 체를 통과시켜 데시케이터에 보관하면서 시료로 사용하였다.

수분함량 측정

생 찹쌀녹말과 1, 2와 3%의 OSA로 변성시킨 녹말인 OSA-1, OSA-2, OSA-3 변성녹말의 수분함량은 AACC Method 44-15.02 (18)로 측정하였다.

변성녹말의 치환도 측정

변성녹말의 옥테닐 석시닐기의 치환도(DS, degree of substitution)는 녹말의 포도당 분자당 치환된 평균 수로 나타내며, Bhosale 과 Singhal(12)의 적정법을 이용한 Liu 등(13) 방법으로 측정하였다. OSA 변성 찹쌀녹말 5 g을 삼각플라스크에 넣고 50 mL의 증류수를 가하여 잘 혼합한 다음 0.5 N 수산화소듐 용액 25 mL를 가하였다. 자석젓개를 이용하여 상온에서 24시간 계속 저었다. 이때 치환된 옥테닐석실산이 수산화소듐과 반응하고 남은 알칼리 양을 0.5 N 염산으로 적정하여 치환도를 계산하였다. 지시약은 페놀프탈레인을 사용하였고 blank로는 생 찹쌀녹말(OSA 0%)을 사용하여 동시에 적정한 후 다음 식(a)으로 OSA 치환 %를 구하고 이를 아래 식(b)로 계산하였다.

$$\% \text{ OSA substitution} = \frac{(V_{Blank} - V_{Sample}) \times 0.1 \times N \times 100}{W} \quad (a)$$

이 때 V_{Blanks} 는, 마당시료(생 찹쌀녹말)의 적정에 요구된 0.5 N 염산용액 부피; V_{Sample} 은 시료(OSA 변성녹말)의 적정에 요구된 0.5 N 염산용액 부피; W는 초기 시료의 무게(g); N은 0.5 N 염산 용액의 normality 이다.

$$DS = \frac{162 \times \% \text{ OSA substitution}}{21,000 - (209 \times \% \text{ substitution})} \quad (b)$$

위의 식의 162는 포도당 단위의 분자량; 21,000은 옥테닐 석시닐기의 분자량에 100을 곱한 값; 209는 옥테닐 석시닐기의 분자량에서 수소 원자량을 뺀 값이다.

Fourier transform infrared (FT-IR) 분석

적외선 스펙트럼을 100% 투과하는 성질을 가지고 있는 브로민화포타슘(KBr, potassium bromide)에 입자모양의 녹말을 갈아서 고체상의 얇은 판을 제조하고, 브로민화포타슘 판을 레퍼런스로 측정하였다. 에스터화 과정 중에 하이드록시기가 OSA의 카보닐기에 의해 치환되기 때문에 이를 확인하기 위해 FT-IR을 분석하였다(19,20). 변성 찹쌀녹말의 화학구조로 기능기를 확인하기 위하여 FT-IR/NIR spectrometer (PerkinElmer, Waltham, MA, USA)을 이용하여 상온에서 분석하였다. 생 녹말과 OSA 변성 찹쌀녹말 약 1.5 mg과 브로민화포타슘을 혼합 분쇄하여 펠릿 디스크 형태로 압착한 다음 이 디스크를 이용하여 스펙트럼을 얻었다. 시료는 400-4,000 cm^{-1} 범위의 파장에서 4 cm^{-1} 의 리졸루션으로 분석하였다.

X-ray diffraction (XRD) 측정

찹쌀녹말과 OSA 변성녹말의 결정형과 결정도는 X-ray diffractometer (3D High Resolution X-Ray Diffractometer, Empyrean, PANalytical Co., Almelo, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 시료는 데시케이터에 넣어 수분함량을 일정하게 유지시킨 후 사용하였다. X-선 회절기의 측정 조건은 target, Cu-K α ; filter, Ni; full-scale range, 3000 cps; scanning speed 8°/min; diffraction angle (2 θ) 5-40°; 20 mA; 40 kV이었다.

형태적 특성 관찰

OSA 변성 찹쌀녹말의 모양과 크기는 주사전자현미경(Scanning electron microscope; SEM, JEOL JAM-540, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 수분함량을 조절한 녹말 시료를 이중 셀로판 테이프를 붙인 SEM stub에 붙이고 진공 처리하였고 이를 gold-

palladium으로 코팅하였다. 이를 가속 전압 15 kV로 녹말 표면을 2000배와 7000배로 확대하여 관찰하였다.

신속점성계로 호화특성 측정

OSA 변성 참쌀녹말의 호화특성은 Rapid Visco Analyzer (RVA-TecMaster, Perten Instruments AB, Hagersten, Sweden)으로 측정하였다. 녹말시료(2.5 g, 12%, mb, moisture content basis)를 RVA 용 용기(canister)에 넣고 증류수 25 mL을 가하여 잘 혼합하였다. 녹말 현탁액을 일정한 패들(paddle) 속도(160 rpm/분)로 50°C에서 1분, 50°C에서 95°C까지 3.7분, 95°C에서 2.5분 유지하였고, 50°C로 3.8분 동안 내리고 50°C에서 2분간 유지하여 호화특성을 측정하였다. 호화양상으로부터 초기호화온도(initial pasting temperature), peak 점성(P), trough 점성(T), final 점성(F), breakdown 점성(P-T)과 setback 점성(F-T)을 비교하였다.

열적 특성 측정

OSA 변성 참쌀녹말의 열적 특성은 differential scanning calorimeter (DSC, DSC-Q1000, Universal V3.6C TA Instruments, Olivia Gibson, UK)로 분석하였다. 기기온도 검증을 위해서 indium을 사용하였다. 시료 녹말(3.0 mg)과 증류수(6.0 mg)를 알루미늄 팬에 넣고 밀봉한 다음 상온에서 24시간 방치하여 평형에 도달하도록 하였다. DSC는 가열속도 10°C/분으로 하여 30°C에서 130°C까지 가열하면서 thermogram을 얻었다. 이로부터 onset temperature (T_o), peak temperature (T_p), conclusion temperature (T_c)와 thermal enthalpy (ΔH , J/g)를 구하였다.

유화액의 안정성 측정

OSA 변성 참쌀녹말의 유화 안정성을 비교하기 위하여 Krstonoi 등(21)의 방법에 따라 유리 시험관에 동량의 식용유와 증류수(5 mL/5 mL, v/v)로 유화액을 제조하였다. 식용유는 옥수수유를 사용하였고, 증류수에는 0.04%의 잔탄검과 OSA를 0, 1, 2, 3% 가하여 반응시킨 화선찰 OSA 변성녹말 10%를 넣어 혼합하였다. 식용유와 증류수 혼합액을 동량 섞은 후 균질기(HG-15D, WiseTis, homogenizer, Daihan Scientific Co. Ltd. Wonju, Korea)를 이용하여 상온에서 15,000 rpm으로 2.5분 균질화 처리하였다. 제조된 유화액은 10 mL의 메스플라스크에 넣어 상온에서 2일간 유지하면서 유화액의 안정성을 관찰하였다. 유화액의 안정성은 다음 식으로 계산하여 표시하였다.

$$H = \frac{H_C}{H_E} \times 100$$

H_E = 유화액의 총 부피

H_C = 분리되어 투명하게 변한 하단부 부피

통계처리

모든 실험의 유의차 검증은 SPSS statistics (ver. 12K, SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 사용하여 ANOVA에 의해 분산분석을 실시하였고, $p < 0.05$ 수준에서 Duncan's multiple range test로 평가하였다.

결과 및 고찰

OSA 변성 참쌀녹말의 치환도

OSA 변성 화선 참쌀녹말의 치환도는 OSA 농도가 증가할수록 증가하였다. OSA 1% 첨가하였을 때 치환도는 0.0062이었으며

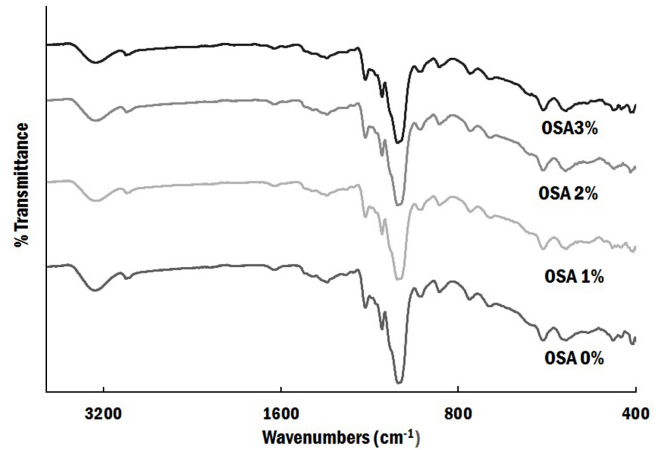


Fig. 1. FT-IR spectroscopy of native and OSA modified waxy rice starches.

OSA 2% 첨가시에는 0.0182이었고, OSA 3%를 첨가하였을 때 0.0214으로 첨가수준에 따라 증가하였으나 일정한 경향을 보이지 않았다. OSA로 에스터화 시켜 OSA 변성녹말을 제조하는 연구는 많이 이루어졌으나 사용된 녹말종류, 반응조건 등에 따라 치환도는 차이를 보이고 있다(13,22,23). 인디카형 쌀 녹말으로 제조한 경우 치환도는 0.009-0.045(24), 감자녹말을 OSA 3%로 하였을 때 치환도 0.017(14), 카사바녹말로 OSA 1-3% 치환하였을 때 치환도는 0.002-0.021(25), 찰 옥수수녹말로 OSA를 3%까지 처리하였을 때 치환도 0.0072-0.0197(13) 이었다.

FT-IR에 의한 구조 확인

OSA로 변성 처리한 참쌀녹말의 화학적 구조를 확인하기 위해 측정된 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 1과 같았다. OSA의 카보닐기와 녹말의 하이드록시기의 치환에 의해 석실산의 에스터 결합이 나타나므로 하이드록시기 밴드의 감소와 에스터기의 밴드가 생긴 것으로 OSA 변성처리가 이루어졌는지 확인할 수 있다. OSA 변성 참쌀녹말의 FT-IR 스펙트럼을 주파수(파장의 역수)에 대한 투과도로 나타낸 결과는 생 녹말과 변성처리 녹말이 유사한 피크를 보였다. FT-IR 스펙트럼으로 나타나는 특징적인 밴드는 stretching과 bending으로 O-H 3400 cm^{-1} 와, C-H 2930 cm^{-1} 의 stretching과 HOH 1640 cm^{-1} , C-H 1370 cm^{-1} , O-H 1420 cm^{-1} 의 bending, 및 complex 밴드인 $\gamma(\text{C-O})$, $\gamma(\text{C-C})$ 1200-1000 cm^{-1} , $\gamma(\text{C-H})$ 1000-700 cm^{-1} 이 있다(26). 참쌀녹말은 모두 3300 cm^{-1} 에서 넓은 피크의 하이드록시기를 보였고 2928-2930 cm^{-1} 에는 C-H stretching을 나타내었다. 생 녹말과 달리 OSA 변성 참쌀녹말의 경우 에스터 결합의 카보닐기에 의해 나타나는 피크는 1723-1725 cm^{-1} 에서 약한 피크를 보이고 있는데 치환도가 높을수록 1724 cm^{-1} 피크의 크기는 증가하였다(15). 피크가 약한 것은 치환된 OSA가 적기 때문으로 OSA를 1-3%를 첨가하였을 때 치환도는 0.0062-0.0214이었다. 본 실험결과의 OSA 참쌀녹말의 경우 에스터 결합에 의한 카보닐기의 stretching 피크 위치는 1724 cm^{-1} 와 1572 cm^{-1} 에서 나타났으며 치환도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈고 OH기의 치환에 의해 3300 cm^{-1} 에서의 넓은 피크는 감소하였다(7,23). 에스터의 카보닐기 피크 위치는 녹말에 따라 서로 달라 옥수수녹말은 1731 cm^{-1} (27), 인디카 쌀 녹말은 1724 and 1572 cm^{-1} (24)과 카사바 녹말은 1720 cm^{-1} (25)에서 나타났다.

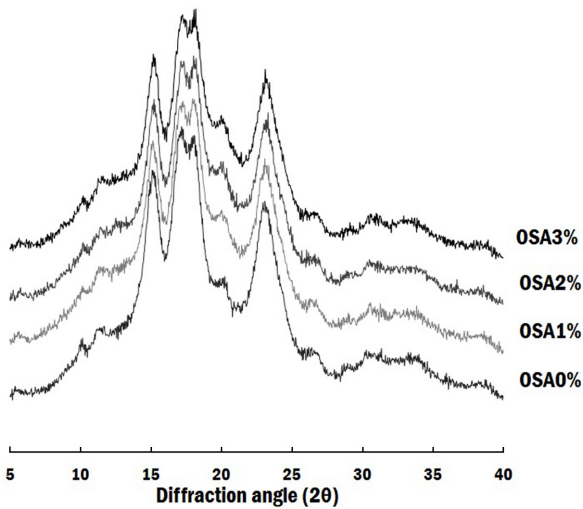


Fig. 2. XRD of native and OSA modified waxy rice starches.

X-선 회절도

OSA 농도를 달리한 변성 찹쌀녹말의 X-ray diffractogram은 Fig. 2와 같았다. 생 녹말과 OSA 변성녹말은 모두 회절각도(2θ)=15.2°, 17.2°, 17.9°와 23.0°에서 피크를 나타내었다. 이런 결정성 피크의 위치로 보아 생 찹쌀녹말과 OSA 변성녹말은 모두 곡류녹말에서 나타나는 전형적인 A type임을 알 수 있었다. 즉 OSA 변성처리로 인해 녹말의 결정성은 영향을 받지 않음을 확인하였다. OSA에 의한 에스터 결합은 주로 녹말의 무정형 부분에서 일어나므로 결정형 부분에 의한 결정형은 변화되지 않음을 알 수 있었다(15,28).

형태적 특성

화선찰 생 녹말과 OSA 변성녹말의 모양과 크기는 Fig. 3과 같이 생 녹말 입자는 다면체로 입자의 크기는 3-8 μm 범위에 속하였다. OSA 변성녹말의 입자크기는 약간 커진 상태를 보였으나 전체적인 크기의 범위는 유사하였다. 다면체 녹말입자의 표면은 OSA 농도가 증가함에 따라 변성처리에 의해 입자 표면에 작은 구멍이 관찰되었으며 다른 변화는 없었다. 찰옥수수 녹말로 OSA 변성처리된 녹말입자의 모양은 생 녹말과 유사하였고 형태적인

변화가 없었다고 보고한 결과와 유사하였다(12,13). 카사바 녹말로 non-conventional technology로 변성처리된 경우 처리시간에 따라 입자의 모양에 변화가 있었고 OSA처리로 거칠고 일정하지 않은 표면을 가지며 구멍이나 금이 간 것을 확인하였다(23).

신속점성계에 의한 호화특성

생 녹말과 OSA 변성녹말의 신속점성계(RVA)에 의한 호화특성은 Table 1과 같았다. Peak 점성은 호화액의 최고 점성을 나타내며, trough 점성은 최저 점성을 의미한다. Final 점성은 최종 점성을 의미하며, breakdown 점성은 peak 점성과 trough 점성의 차이로 녹말입자가 열에 의해 붕괴되는 정도를 나타내며, 냉각 후 final 점성과 trough 점성의 차이를 나타내는 setback 점성은 일반적으로 녹말의 노화와 연관이 있다고 알려져 있다. 초기호화온도는 OSA 농도가 증가할수록 감소하였으나 peak와 breakdown 점성은 증가하였다. 생 녹말의 peak 점성이 315.17 RVU이었지만 OSA 농도가 1-3%로 증가하면 358.38-525.34 RVU로 증가하여 OSA로 변성 처리하였을 때 뚜렷한 점성의 증가를 보였다. 이와 달리 trough 점성은 OSA 농도와는 무관하게 202.21-208.34 RVU를 나타내며 유의적인 차이가 없었다. Final과 setback 점성은 생 녹말과 OSA 변성녹말간의 차이가 컸으며 OSA 변성녹말은 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며 유사한 경향을 나타냈다. 이는 인디카 쌀 녹말을 OSA로 변성 처리한 경우 유사한 경향을 나타냈으며(15,22) 쌀, 밀, 감자녹말을 OSA로 변성처리했을 때도 peak 점성과 final 점성이 증가하는 경향을 보였다(14). Peak 점성이 증가한 것은 무정형부분에 분자크기가 큰 OSA가 결합하여 가열에 의해 쉽게 팽윤이 일어나서 점성이 증가한 것으로 생각되며 trough 점성은 구조적으로 안정한 상태로 되어 있어 열에 의한 입자의 파괴가 거의 생 녹말과 유사한 경향을 보인 것으로 생각되었다.

DSC에 의한 열적 특성

시차주사열량기로 분석한 생 찹쌀녹말과 OSA 변성녹말의 열적 특성은 Table 2와 같았다. 녹말과 물의 비율을 1:2로 하였을 때 모두 단일 흡열곡선을 보였으며 초기호화온도(T_i)는 OSA 농도가 증가할수록 낮아져 빨리 호화가 시작되었다. 피크호화온도(T_p)도 OSA농도에 따라 온도가 낮아졌으며 유의적인 차이를 보였다. 최종호화온도(T_f)는 생 녹말과 OSA변성녹말간의 차이를 보였으나 변성녹말간에 OSA농도에 따라서는 차이를 보이지 않았

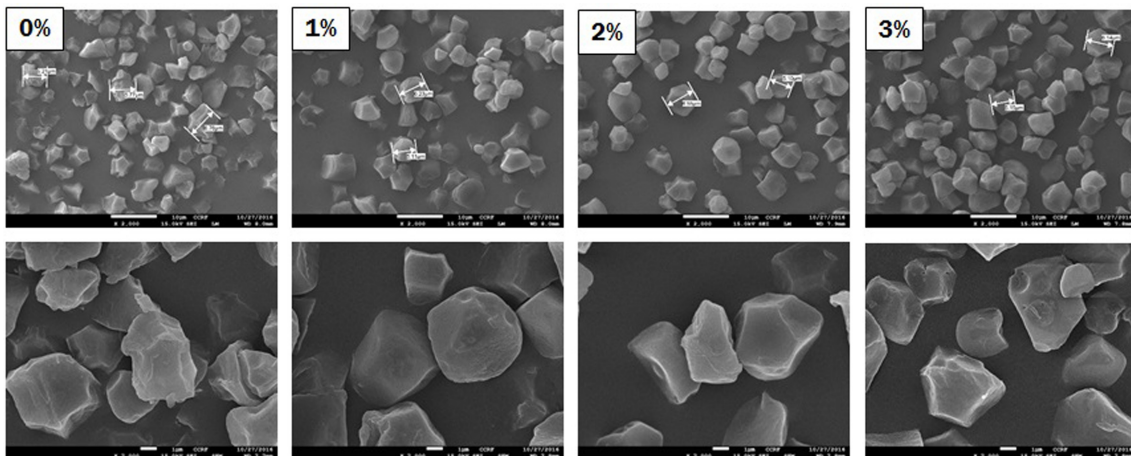


Fig. 3. Scanning electron microphotographs of native and OSA modified waxy rice starches ($\times 2000$, $\times 7000$).

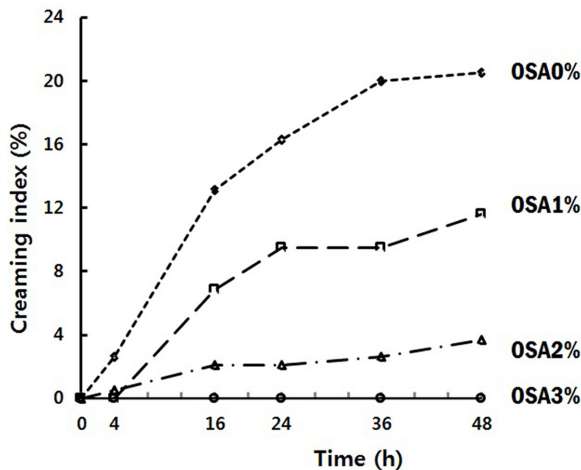


Fig. 4. Creaming index (%) of native and OSA modified waxy rice starches.

다. 즉 호화온도 범위는 생 녹말(16.49°C)과 OSA 변성녹말(12.11-12.75°C) 간에 유의적인 차이를 보였지만 변성녹말간에는 차이를 보이지 않았다. 호화 엔탈피는 생 녹말의 경우 8.88 J/g으로 가장 컸으며 변성처리한 녹말은 감소하여 7.85-6.47 J/g으로 감소하였다. OSA로 변성처리하면 초기와 피크 호화온도보다는 최종호화온도가 급격하게 낮아지는 경향을 보였으나 호화온도범위는 OSA 농도에 따른 차이를 보이지 않았다. DSC에 의한 호화온도와 엔탈피의 변화는 녹말의 종류에 따라 다른 경향을 보였으며(14), 호화온도의 경향은 DSC측정할 때 녹말과 물의 비율에 따라 다른 경향을 보였다(22).

유화액의 안정성

유화액은 두 종류의 섞이지 않는 액체에 의해 만들어진 열역학적으로 불안정한 시스템이며 시스템을 안정화하기 위해 유화제가 필요하다. OSA 변성녹말은 OSA로 녹말 분자의 소수적 변성을 유도하여 친수성과 소수성을 갖는 구조로 표면을 활성화 시

키는 유화제로 사용될 수 있다. 유화제인 OSA 변성녹말의 농도가 증가하면 기름 방울의 크리밍 현상이 지연된다고 하였다(20).

크리밍 안정성은 oil-in-water 유화액의 불안정성을 나타내는 지표로 밀도가 다른 두 액체로 혼합된 유화액의 중력에 의한 안정성으로 평가된다(20). Dokic 등(29)의 연구에 따르면 OSA 변성녹말의 농도는 크리밍 안정성의 중요한 요인으로 유화액의 10% 이상은 첨가하여야 OSA 녹말 분자로 인한 분자간 결합력 증가로 인한 네트워크 형성으로 크리밍 안정성이 증가한다고 보고하였다. 유화액에 10% 농도로 첨가한 OSA 변성 참쌀녹말의 유화안정성을 비교하기 위하여 유화액을 제조한 후 크리밍 안정성을 측정된 결과는 Fig. 4와 같았다. OSA로 변성 시키지 않은 참쌀녹말로 제조한 유화액은 제조 후 4시간이 지났을 때 크리밍에 의한 층 분리가 2.63% 되었으며, 저장 시간이 증가할 수록 분리되는 비율이 증가하여 48 시간이 지났을 때는 20.53%가 분리되었다. 1% OSA 변성 참쌀녹말을 첨가한 유화액은 저장 초기에는 분리되지 않고 안정성을 유지하다, 16시간에 6.84% 분리되고, 저장 48시간 이후 11.58%가 분리되어 생 녹말에 비해서는 안정성을 유지함을 알 수 있었다. 또한 3% OSA 변성 참쌀녹말을 첨가한 유화액은 저장 48시간까지도 크리밍 층이 분리되지 않아 저장 중에도 안정한 유화 상태를 유지하여 유화액의 안정성을 높이기 위한 물질로 사용이 가능함을 알 수 있었다.

요 약

화산찰 백미로부터 분리한 참쌀 녹말을 옥테닐 석시닐 무수물 (OSA)로 변성처리 하여 유화제로 사용하기 위해 OSA 1, 2, 3%를 가하여(pH 8.5, 6시간) 변성녹말을 제조하고 이화학 및 호화특성과 유화 안정성을 조사하였다. OSA 1, 2와 3%로 제조한 변성 참쌀녹말의 치환도는 각각 0.0062, 0.0182 및 0.0214이었다. FT-IR로 분석한 모든 OSA 변성 녹말은 모두 1724와 1572 cm^{-1} 에서 약한 피크를 보였으며 치환도가 클수록 3300 cm^{-1} 의 피크는 감소하였다. X-선 회절도에 의한 결정형은 생 녹말과 같은 A형이었고 입자 크기는 유사하였다. OSA 변성녹말은 피크 점성이 농도에 따라 증가하였고 초기호화온도와 피크온도 및 엔탈피는

Table 1. Pasting properties of native and OSA modified waxy rice starches by using Rapid Visco Analyzer

| OSA starch | Initial pasting temperature (°C) | Viscosity (RVU) | | | | |
|------------|----------------------------------|--------------------------|-------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | | Peak (P) | Trough (T) | Final (F) | Break down (P-T) | Setback (F-T) |
| OSA0% | 70.10±0.28 ^a | 315.17±0.35 ^d | 202.79±1.71 | 252.92±4.24 ^e | 112.38±2.06 ^d | 50.13±5.95 ^c |
| OSA1% | 70.19±0.35 ^a | 358.38±2.54 ^c | 202.21±0.76 | 332.96±7.37 ^a | 156.17±1.77 ^c | 130.75±6.60 ^a |
| OSA2% | 68.24±0.18 ^b | 458.38±2.18 ^b | 206.04±0.41 | 328.83±7.78 ^{ab} | 252.34±1.77 ^b | 122.79±7.37 ^a |
| OSA3% | 67.30±0.12 ^c | 525.34±2.35 ^a | 208.34±4.83 | 311.17±8.96 ^b | 317.00±7.18 ^a | 102.83±4.13 ^b |

Data present average±standard deviation

^{1)a-d} Values with different superscripts in the same column are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

Table 2. Thermal properties of native and OSA modified waxy rice starches

| OSA starch | T_0 (°C) | T_p (°C) | T_c (°C) | ΔT ($T_c - T_0$) | ΔH (J/g) |
|------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|------------------------|
| OSA0% | 58.93±0.01 ^{a1)} | 65.00±0.01 ^a | 75.42±0.20 ^a | 16.49±0.18 ^a | 8.88±0.13 ^a |
| OSA1% | 58.21±0.34 ^b | 63.91±0.13 ^b | 70.32±0.26 ^b | 12.11±0.60 ^b | 7.85±0.11 ^b |
| OSA2% | 57.78±0.13 ^b | 63.33±0.00 ^c | 69.99±0.23 ^b | 12.21±0.01 ^b | 7.68±0.42 ^b |
| OSA3% | 56.94±0.24 ^c | 62.93±0.11 ^d | 69.69±0.19 ^b | 12.75±0.05 ^b | 6.47±0.28 ^c |

Data present average±standard deviation

^{1)a-d} Values with different superscripts in the same column are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

감소하였다. OSA 변성녹말의 크리밍 지수는 OSA농도가 증가함에 따라 감소하였다. 위 결과로부터 OSA변성 찹쌀녹말의 유효안정성은 OSA 농도에 따라 증가함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 전남대학교 연구년 연구비(2016)와 농림축산식품부의 기술산업화(814002-3)의 지원에 의하였으며 이에 감사를 드립니다.

References

1. Statistics Korea. Survey of grain consumption 2016. Available from: http://kostat.go.kr/portal/korea/kor_nw/2/7/10/index.board?bmode=read&aSeq=358819. Accessed Sep. 19, 2017.
2. Statistics Korea. Food Grain Consumption Survey Report. Daejeon, Korea. pp. 19-20 (2017)
3. Cheetangdee N, Benjakul S. Antioxidant activities of rice bran protein hydrolysates in bulk oil and oil-in-water emulsion. *J. Sci. Food Agr.* 95: 1461-1468 (2015)
4. Min B, McClung AM, Chen MH. Phytochemicals and antioxidant capacities in rice brans of different color. *J. Food Sci.* 76: C117-C126 (2011)
5. Zhang MW, Zhang RF, Zhang FX, Liu RH. Phenolic profiles and antioxidant activity of black rice bran of different commercially available varieties. *J. Agr. Food Chem.* 58: 7580-7587 (2010)
6. Wu Y, Chen Z, Li X, Wang Z. Retrogradation properties of high amylose rice flour and rice starch by physical modification. *LWT-Food Sci. Technol.* 43: 492-497 (2010)
7. Chiu C, Solarek D. Modification of starches. Vol III. pp. 629-656. In: *Starch: Chemistry and Technology*. BeMiller J, Whistler R (eds). Academic Press Elsevier Inc., Burlington, MA, USA (2009)
8. Caldwell CG, Wurzburg OB. Polysaccharide derivatives of substituted dicarboxylic acids. U.S. Patent 2,661,349 (1953)
9. Han YJ, Li SJ, Han JA. Structural and emulsification properties of octenyl succinylated potato dextrin upon different preparation methods. *Korean J. Food Sci. Technol.* 49: 8-13 (2017)
10. Sweedman MC, Tizzotti MJ, Schfer C, Gilbert RC. Structure and physicochemical properties of octenyl succinic anhydride modified starches: A review. *Carbohyd. Polym.* 92: 905-920 (2013)
11. Tesch S, Gerhards Ch, Schubert H. Stabilization of emulsions by OSA starches. *J. Food Eng.* 54: 167-174 (2002)
12. Bhosale R, Singhal R. Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivatives of waxy corn and amaranth starches. *Carbohyd. Polym.* 66: 521-527 (2006)
13. Liu Z, Li Y, Cui F, Ping L, Song J, Raniv R, Jin L, Xue Y, Xu J, Li G, Wang Y, Zheng Y. Production of octenyl succinic anhydride-modified waxy corn starch and its characterization. *J. Agr. Food Chem.* 56: 11499-11506 (2008)
14. Bao J, Xing J, Phillips DL, Corke H. Physical properties of octenyl succinic anhydride modified rice, wheat, and potato starches. *J. Agr. Food Chem.* 51: 2283-2287 (2003)
15. Song X, He G, Ruan H, Chen Q. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified early indica rice starch. *Starch/Stärke* 58: 109-117 (2006)
16. Oh SM, Shin M. Physicochemical properties and molecular structures of Korean waxy rice starches. *Food Sci. Biotechnol.* 24: 791-798 (2015)
17. Simsek S, Ovando-Martinez M, Marefati A, Sj M, Rayner M. Chemical composition, digestibility and emulsification properties of octenyl succinic esters of various starches. *Food Res. Int.* 75: 41-49 (2015)
18. AACC. Approved Method of the AACC. 11th ed. Method 44-15.02. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA (2012)
19. Wang C, He X, Huang Q, Fu X, Luo F, Li L. Distribution of octenylsuccinic substituents in modified A and B polymorph starch granules. *J. Agr. Food Chem.* 61: 12492-12498 (2013)
20. van Soest JGG, Tournois H, de Wit D, Vliegthart JFG. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated total reflectance Fourier-transform IR spectroscopy. *Carbohyd. Res.* 279: 201-214 (1995)
21. Krstonoi V, Doki L, Nikoli I, Milanovi M. Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloid.* 45: 9-17 (2015)
22. Shih FF, Daigle KW. Gelatinization and pasting properties of rice starch modified with 2-octenylsuccinic anhydride. *Mol. Nutr. Food Res.* 47: 64-67 (2003)
23. Hu H, Liu W, Shi J, Huang Z, Zhang Y, Huang A, Yang M, Qin X, Shen F. Structure and functional properties of octenyl succinic anhydride modified starch prepared by a non-conventional technology. *Starch/Stärke* 68: 151-159 (2016)
24. Zhang Z, Zhao S, Xiong S. Molecular properties of octenyl succinic esters of mechanically activated indica rice starch. *Starch/Stärke* 65: 453-460 (2013)
25. Athira GK, Jyothi AN. Octenyl succinate cassava starch as an excipient for controlled release of theophylline: Microwave-assisted synthesis, characterization and in-vitro drug release studies. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* 6: 200-211 (2015)
26. Fan Y, Ming M, Chao H, KeYu L, Bo J, Tao Z. Elucidation of substituted ester group position in octenylsuccinic anhydride modified sugary maize soluble starch. *J. Agr. Food Chem.* 62: 11696-11705 (2014)
27. Kim JS, Lee HL. Characteristics of cationic starches and esterified starches for ASA sizing. *J. Korea TAPPI* 40: 16-26 (2008)
28. Hui R, Qi-he C, Ming-liang F, Qiong X, Guo-qing H. Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. *Food Chem.* 114: 81-86 (2009)
29. Dokic L, Krstonosic V, Nicolic I. Physicochemical characteristics and stability of oil-in-water emulsions stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloid.* 29: 185-192 (2012)