

산처리에 의한 찹쌀 전분의 성질 변화

박양균[†] · 김성곤* · 김 관**

목포대학교 식품공학과

*단국대학교 식품영양학과

**전남대학교 식품공학과

Properties of Lintnerized Waxy Rice Starches

Yang-Kyun Park[†], Sung-Kon Kim* and Kwan Kim**

Dept. of Food Engineering, Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

*Dept. of Food Science and Nutrition, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

**Dept. of Food Science and Technology, Chonnam National University, Kwongju 500-757, Korea

Abstract

The characteristics of Shinsunchalbyeo (Japonica) and Hangangchalbyeo (J×Indica) starches including physicochemical properties, differential scanning calorimetry (DSC) and enzymatic digestion of lintnerized starches were investigated. Degree of hydrolysis of Hangangchalbyeo starch with 2.2N HCl for 48hr was higher than that of Shinsunchalbyeo starch. Absorbance at λ_{max} 680nm, and λ_{max} of iodine stained starch decreased upon acid treatment. But water binding capacity, swelling power and solubility considerably increased as hydrolysis progressed. Relative crystallinity of two starches increased with acid treatment, and that of Shinsunchalbyeo starch was higher than that of Hangangchalbyeo starch. DSC data continuously decreased for lintnerization periods, and those of Shinsunchalbyeo starch have higher than those of Hangangchalbyeo starch. The onset temperature of starch by DSC continuously decreased by treatment, but conclusion temperature increased until 24hr and then decreased. The enthalpy for gelatinization decreased for both starches. Degree of hydrolysis of lintnerized Shinsunchalbyeo starch with glucoamylase was slightly higher than that of Hangangchalbyeo starch.

Key words : waxy rice starch, lintnerization, differential scanning calorimetry, enzymatic hydrolysis

서 론

전분질 식품을 가공 이용하는데는 전분의 특성을 구명하는 것이 중요하리라 생각된다. 우리나라 쌀의 품질 특성을 이해하기 위하여 분리된 전분의 이화학적 성질에 관한 많은 연구¹⁻⁴⁾가 이루어졌다. 이들은 주로 분리된 전분 자체를 대상으로 연구 하였으나 전분을 산처리하여 가수분해한 산처리 전분의 이화학적 성질⁵⁾에 관한 연구는 별로 없는 실정이다. 전분을 호화온도 이하에서 산처리(Lintnerization)하면 전분의 가수분해는 비결정부분의 분해와 결정부분의 분해의 두 단계로 일어나므로 전분의 구조 및 품질 특성 차이를 구명할

수 있을 것이다.

본 연구에서는 전보⁶⁾에 이어 찹쌀 전분을 산 가수분해하여 전분의 구조에 변화를 준 산처리 전분의 회수가 용이한 산 가수분해 초기 48시간 동안의 산처리 전분의 이화학적 성질, differential scanning calorimetry 및 glucoamylase에 의한 가수분해율의 차이를 비교 검토하여 찹쌀가공의 기초 자료를 얻고자 하였다.

재료 및 방법

재료

전보⁶⁾에서와 동일한 신선찰벼(일반계)와 한강찰벼(다수계) 전분을 사용하여 Biliaderis 등⁷⁾의 방법에 따라

[†]To whom all correspondence should be addressed

200ml의 삼각 플라스크에 전분 3g과 2.2N HCl용액 120ml를 가하고 35°C로 유지한 항온수조에서 120 rpm으로 교반하면서 일정 시간동안 산 가수분해한 다음 원심분리한 침전물에 들어 있는 무기산과 가용성 전분을 증류수로 세척한후 에탄올로 탈수 시키고, P₂O₅가 들어 있는 진공건조기에서 건조한 다음 100 mesh로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

이화학적 성질의 측정

산처리전분의 요오드 반응은 Gilbert와 Spragg⁸⁾의 방법, 물결합능력은 Medcalf와 Gilles⁹⁾의 방법, 팽윤력과 용해도는 Leach 등¹⁰⁾의 방법에 따라 측정하였다. 가열 호화에 의한 광투과는 Wilson 등¹¹⁾의 방법에 따라 전분 현탁액(0.2%)을 40°C부터 90°C까지 가열하면서 분광 광도계(Cecil, CE 594)를 사용하여 625nm에서 광투과도를 측정하였으며, 이때 호화개시온도는 광투과도가 2% 증가하였을 때의 온도로 하였다. 또 KSCN에 의한 호화는 Lindqvist¹²⁾ 방법에 따라 측정하였다. 상대결정도는 X-ray diffractometer (Rigaku Co., Japan)를 사용하여 X-선 회절도를 얻고, 이 X-선 회절도에서 intensity가 최소가 되는 점들을 부드러운 곡선으로 연결하여 윗 부분의 면적(Ac)을 결정 부분으로 하고 아래 부분의 면적(Aa)을 비결정 부분으로 나누어 Ac/(Aa+Ac)을 상대결정도로 계산하여 생전분에 대한 백분율로 나타내었다¹³⁾.

Differential scanning calorimetry (DSC)

시료전분에 대한 DSC 분석은 Donovan 등¹⁴⁾의 방법에 따라 전분과 증류수의 비를 1 : 2 (w/w)로 하고, Differential Scanning Calorimeter (Perkin-Elmer, DSC-4, USA)를 사용하여 가열속도 10°C/min 속도로 25°C부터 116°C까지 가열하여 흡열 (endothermic) peak를 얻었다. 이 peak로부터 호화개시온도 (To), 호화정점온도 (Tp), 호화종료온도 (Tc) 및 호화엔탈피(ΔH)를 구하였다.

Glucoamylase에 의한 가수분해

전분 160mg에 에탄올 0.5ml를 가하여 분산 시킨 후 0.1M acetate buffer (pH 4.3) 38.5ml를 가하여 잘 현탁시켜 glucoamylase (*Aspergillus*, AMG 300L, Novo Co., Denmark) 희석액 1.0ml (3 units)를 가하고 37°C에서 120rpm으로 교반하면서 60분간 반응시켰다¹⁵⁾. 반응액을 경시적으로 취하여 3,000×g에서 10분간 원심분리 후 상징액의 당 함량을 phenol-sulfuric acid 방법¹⁶⁾

으로 정량하여 가수분해율을 계산하였다.

결과 및 고찰

이화학적 성질

산처리에 따른 두 전분의 가수분해율 (Table 1)은 산처리 초기에는 완만히 증가하여 산처리 24시간에 신선찰벼 전분은 9.07%, 한강찰벼 전분은 10.55%이었고, 이후부터는 가수분해율이 큰 폭으로 증가하여 산처리 48시간에 전자가 39.38%, 후자가 40.72%이었다.

요오드 반응에 의한 최대흡수파장 (Table 1)은 산처리하지 않은 신선찰벼 전분은 524nm, 한강찰벼 전분은 530nm이었으나 산처리 24시간에는 497과 508nm로 급격히 blue shift 하였으며, 이후 산처리 48시간까지는 변화가 적었다. 최대흡수파장에서의 흡광도도 산처리 24시간까지는 급격히 감소하였고 이후 48시간까지는 완만히 감소하였다.

청가를 나타내는 680nm에서의 흡광도 (Table 1)는 신선찰벼 전분의 경우 초기에는 0.037에서 산 가수분해가 진행됨에 따라 감소하여 산처리 24시간에 0.010를 나타낸 이후에는 변화가 없었으며, 한강찰벼 전분은 초기에 0.038에서 산처리 24시간에 0.012로 크게 감소하였고 이후에는 변화가 없었다.

물결합 능력의 변화 (Table 2)는 산처리하지 않은 신선찰벼 전분은 110%, 한강찰벼 전분은 102%였으나 산처리 시간에 따라 증가하여 24시간에는 각각 218% 및 220%였다. 산처리 48시간에 신선찰벼는 276%, 한강찰벼는 266%로 산처리 24시간 이후 크게 증가하였으나 산처리 시간에 따른 두 전분의 증가 경향은 같았다.

Medcalf와 Gilles⁹⁾는 전분의 결합수는 입자표면에

Table 1. Changes in λ_{max} , absorbance at λ_{max} , and blue value of waxy rice starches for lintnerization

Starch	Hydrolysis time (hr)	Extent of hydrolysis (%)	λ_{max}	Absorbance at	
				λ_{max}	680nm
Shinsun-chalbyeo	0	0	524	0.112	0.037
	12	3.02	514	0.076	0.017
	24	9.07	497	0.048	0.010
	36	23.65	487	0.048	0.010
	48	39.38	478	0.046	0.010
Hangang-chalbyeo	0	0	530	0.110	0.038
	12	2.49	516	0.075	0.019
	24	10.55	508	0.015	0.012
	36	24.60	497	0.046	0.012
	48	40.72	486	0.045	0.011

흡착된다고 했으나 Halick과 Kelly¹⁷⁾는 전분입자의 내부 차밀도가 낮은 것이 물결합능력이 크다고 하였고, Beleia 등¹⁸⁾은 전분입자의 결정성 부분과 비결정성 부분의 비율에 따라 결정된다고 하였다.

팽윤력을 60°C에서 측정한 결과(Table 2) 산처리하지 않은 신선찰벼와 한강찰벼의 경우 7.5와 10.3이었으나 산처리 시간에 따라 점차 감소하여 산처리 24시간에 신선찰벼 0.6, 한강찰벼 1.0으로 감소되었고 24시간 이후에는 산처리에 따른 감소는 없었다.

용해도의 변화를 60°C에서 측정한 결과(Table 2) 산처리하지 않은 신선찰벼는 8%, 한강찰벼는 32%였으나 산처리 6시간에 각각 60%와 74%로 크게 증가하였고, 산처리 24시간에 신선찰벼는 90% 및 한강찰벼는 80%였으나 이후 증가량은 극히 적었다. 산처리 초기에는 한강찰벼가 높았으나 산처리 24시간 이후에는 신선찰벼가 높았다.

전분을 물과 함께 가열하면 전분입자는 팽윤되고 전분 구성물질중 가용성 아밀로오스가 용출되는데 팽윤

력과 용해도는 전분의 종류와 형태에 따라 달라지며¹⁹⁾, 또 입자내의 결합정도 즉, 결정도와 밀접한 관계가 있는 것¹⁰⁾으로 알려져 있다.

전분 현탁액(0.2%)을 40°C부터 90°C까지 가열하면

Table 2. Changes in water binding capacity, swelling power and solubility of waxy-rice starches for lintnerization

Starches	Hydrolysis time (hr)	Water binding capacity (%)	Swelling power	Solubility (%)
Shinsunchalbyeo	0	110	7.5	8
	6	204	4.3	60
	12	206	2.5	89
	24	218	0.6	90
	36	243	0.6	90
	48	276	0.6	90
Hangangchalbyeo	0	102	10.3	32
	6	197	6.6	74
	12	202	3.8	79
	24	220	1.0	80
	36	235	0.9	80
	48	266	0.9	80

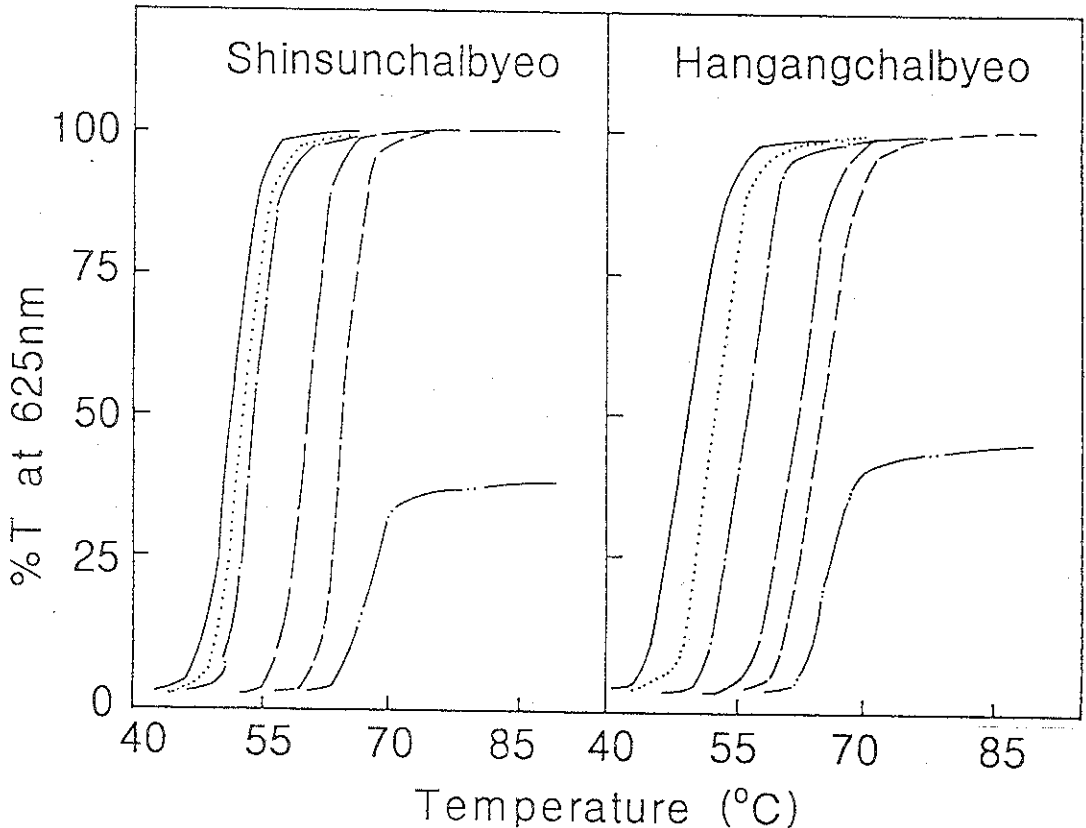


Fig. 1. Changes in transmittance of 0.2% lintnerized waxy-rice starch solutions at various temperature.
Control (.....), 6hr (-----), 12hr (— · —), 24hr (————), 36hr (.....), 48hr (————)

서 625nm에서 광투과도의 변화를 측정된 결과(Fig. 1) 산처리하지 않은 신선찰벼와 한강찰벼 전분의 90°C에서의 광투과도는 각각 39% 및 44%이었으나 산처리 시간에 따라 광투과도가 크게 증가하였다. 호화개시온도의 변화는 산처리하지 않은 신선찰벼와 한강찰벼 전분에서 각각 63°C 및 62°C 였으나 산처리에 따라 직선적으로 감소하여 산처리 48시간에 각각 46°C 및 45°C 였다.

KSCN에 의한 호화에서 산처리 전분은 1.0M에서 겔이 형성되지 않고 침전되었으며 1.5M이상에서는 시료 전분이 용해되어 겔이 형성되지 않았다. 이는 청가가 감소하는(Table 1) 것과 Lindqvist¹²⁾의 KSCN용액에 대한 전분의 겔화 현상은 아밀로오스가 전분입자 밖으로 용출되어야 일어날 수 있다고 하였는데 산처리에 의해 겔형성에 필요한 용출물질이 가수분해되어 없어졌기 때문이라고 생각된다.

X-선 회절도(Fig. 2)는 산처리에 관계없이 회절각도 15.0°, 17.0°, 17.7°, 22.8°에서 peak가 나타나 A형의 결정형태였으며, 산처리에 따른 결정형태의 변화는 나타나지 않았다. 이 결과는 산처리 찹 전분은 원래의 A

형을 유지한다는 보고²⁰⁾와 일치하였다. 그러나 회절각도 22.8°에서의 peak 높이는 산처리 시간의 경과에 따라 신선찰벼와 한강찰벼 전분 모두 증가하였다. 이러한 결과는 쌀 전분에 대한 Maningat와 Juliano²⁰⁾의 보고와 같은 결과였으며, 산처리에 따라 X-선 peak의 강도가 증진되는 현상은 Naegeli 전분과 산처리 전분의 특징으로 알려져 있다²¹⁻²³⁾.

산처리 전분의 X-선 회절도(Fig. 2)로 부터 구한 상대결정도는 산처리하지 않은 전분을 100%로 할때 산처리 24시간에 신선찰벼 전분은 112%, 한강찰벼 전분은 106%였으나 이후에는 증가폭이 커져서 산처리 48시간에 신선찰벼는 149%, 한강찰벼는 125%였다.

Differential scanning calorimetry

산처리 전분의 DSC분석 결과(Table 3) 산처리에 따라 두 전분 모두 호화개시온도와 호화정점온도는 감소하였으나 호화종료온도는 산처리 24시간까지 증가하였고 그 이후에는 다시 감소하였다. 산처리에 따라 호화개시온도가 감소되는 현상은 광투과도에 의한 호화온도의 변화(Fig. 1)와 같은 결과였다. 그러나 호화 엔

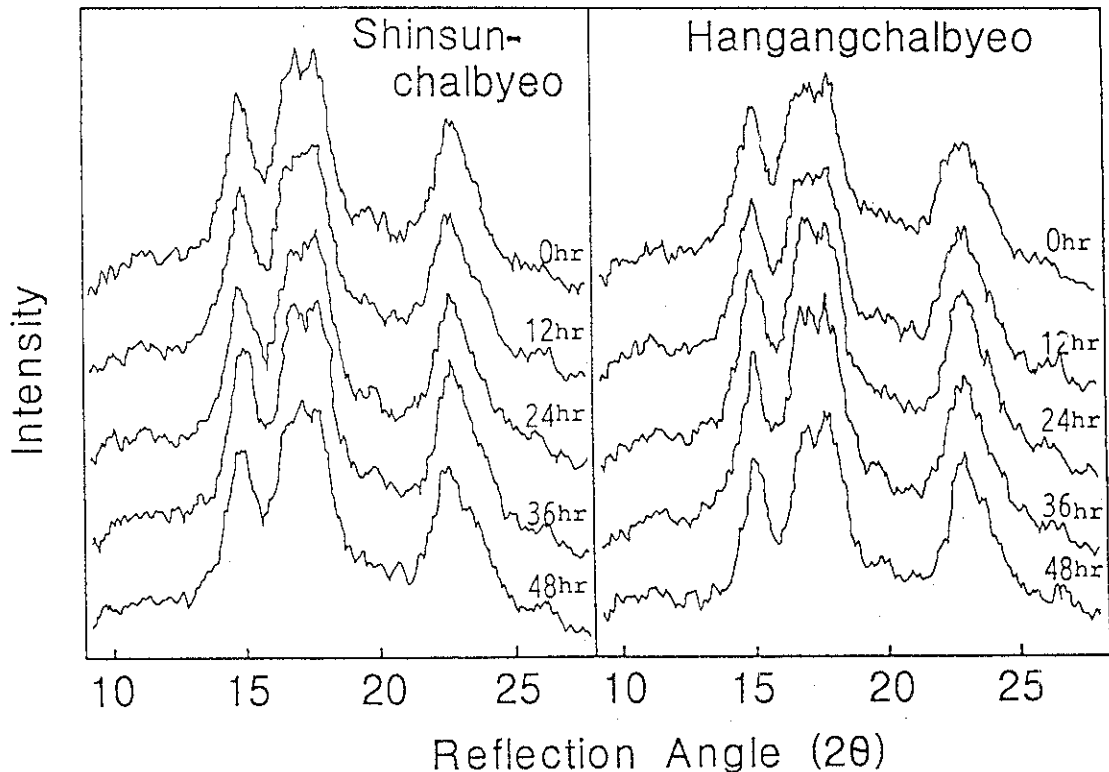


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of lintnerized waxy-rice starches.

탈되는 산처리 시간에 따라 감소하였다. 또한 호화 온도 범위는 산처리 시간에 관계없이 신선찰벼 전분이 한강찰벼 전분보다 큰 값을 보였다.

산처리중 전분의 상대결정도는 산처리 24시간까지 서서히 증가하나 그 이후에는 증가량이 커졌으며 이러한 현상은 신선찰벼 전분의 경우가 더욱 현저하였다. 따라서 산처리에 의하여 전분의 상대결정도가 증가함에도 불구하고 호화 엔탈피가 감소 되는 것은 호화에

필요한 에너지가 감소된다는 것을 가르킨다.

Glucoamylase에 의한 가수분해

산처리 전분을 효소 가수분해시킬 때 가수분해 시간에 따른 분해율(Fig. 3)은 산처리하지 않은 신선찰벼 전분이 14%, 한강찰벼 전분이 10%였으나 산처리에 따라 점점 분해율이 증가하여 산처리 48시간에 신선찰벼는 98%, 한강찰벼는 96%였다. 모든 산처리구에

Table 3. DSC data of lintnerized waxy-rice starches

Starch	Hydrolysis time (hr)	Temperature (°C)				Tc-To	Gelatinization enthalpy (cal/g)
		Onset (To)	Peak (Tp)	Conclusion (Tc)			
Shinsunchalbyeo	0	60.45	66.25	72.46	12.01	2.53	
	12	60.05	66.11	77.27	17.22	2.21	
	24	54.61	65.39	77.58	22.97	2.16	
	36	52.16	60.93	71.98	19.09	1.75	
	48	51.31	59.24	71.75	20.44	1.50	
Hangangchalbyeo	0	60.25	65.18	70.77	10.52	2.44	
	12	59.13	64.77	74.00	14.87	2.19	
	24	53.37	64.45	77.08	23.71	2.14	
	36	51.25	60.45	70.74	19.49	1.40	
	48	50.65	58.33	70.36	19.71	1.39	

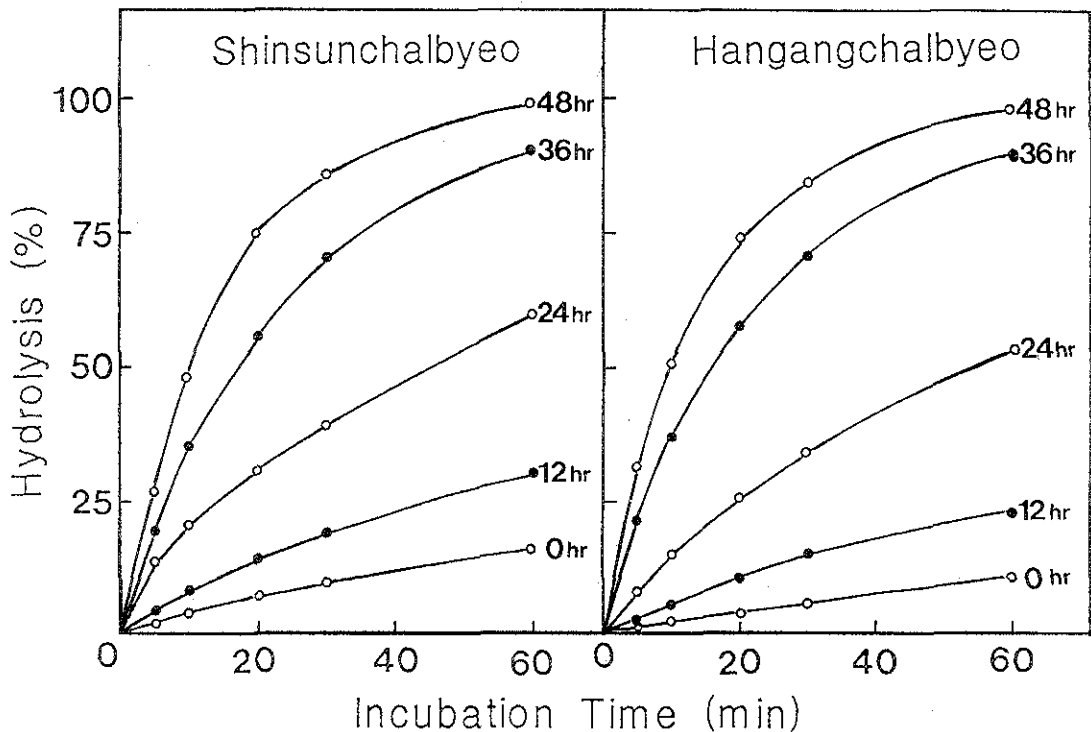


Fig. 3. Glucoamylase digestion of lintnerized waxy-rice starches.

서 신선찰벼 전분의 가수분해율이 높았다.

Leach와 Schoch²⁴⁾은 전분의 효소에 대한 소화성은 미셀구조, 내부 분자회합 및 결정형태 등을 고려한 물리화학적 성질에 영향을 받지 않는다고 하였다. 또 효소는 전분입자의 무정형 부분을 우선적으로 분해하지 못하며 선형분자의 존재는 효소에 의한 가용화를 억제한다고 하였다²⁶⁾. 한편, Badenhuizen²⁵⁾은 효소분자 크기보다 큰 다공성 또는 스폰지 구조를 갖는 전분입자일수록 효소에 의해 분해되기 쉽다고 하였다.

따라서 산처리에 따른 효소 가수분해율의 증가는 산처리로 무정형의 가용성물질이 먼저 분해되어 선형분자에 의한 효소의 가용화가 억제되지 않았으며, 전분입자가 모두 분해된 작은 조각들로 되며 전분을 분해할 때 붙어 있던 단백질이 떨어져 나가므로 움푹 들어간 거친 표면이 증가하여 효소의 흡착이 쉬워졌기 때문이라고 생각된다.

요 약

신선찰벼와 한강찰벼 전분을 산처리하여 이화학적 성질, differential scanning calorimetry 및 효소에 의한 가수분해율의 차이를 비교 검토하였다. 산 가수분해율은 한강찰벼가 약간 높았으며, 산처리에 따라 가용성 선형물질이 분해되어 λ_{max} 와 청가는 감소하였고 또 물결합능력, 용해도 및 결정도는 증가하였으나 팽윤력은 감소하였다. 요오드 반응에 의한 최대흡수파장은 한강찰벼가 높았으나 최대흡수파장 및 680nm에서 흡광도는 시료간에 차이가 없었다. 물결합 능력과 용해도는 신선찰벼가 높았으나 팽윤력은 한강찰벼가 높았다. 가열에 의한 광투과도는 신선찰벼가 낮아서 열에 대한 안정성이 높았다. KSCN에 의한 겔부피는 신선찰벼가 커서 용출물질량이 많았다. 산처리중 전분의 결정형태는 A형이 유지되었으며 상대결정도는 신선찰벼가 높았다. DSC특성값은 산처리에 따라 감소하였으며, glucoamylase에 의한 가수분해율은 산처리에 따라 증가하여 산처리 48시간에 신선찰벼는 98%, 한강찰벼는 96%로 전체적으로 신선찰벼가 높았다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호 913-1508-010-2)에 의하여 수행된 연구 결과의 일부로 이에 깊은 감사를 드립니다.

문 헌

1. 장명숙 : 일반계 및 다수계 찹쌀의 물리화학적 특성 비교. 단국대학교 박사학위논문 (1987)
2. 박양균, 김성곤, 이신영, 김관 : 가열 및 알칼리 호화에 의한 쌀 전분의 리올로지 특성. 한국식품과학회지, **23**, 57 (1991)
3. 김형수, 강옥주, 윤계순 : 다수계 찹벼와 일반계 찹벼 전분의 이화학적 성질. 한국농화학회지, **26**, 211 (1983)
4. 송범호, 김성곤, 이규환, 변유량, 이신영 : 일반계 및 다수계 찹쌀 전분의 점성 특성. 한국식품과학회지, **17**, 107 (1985)
5. 박양균, 김성곤, 이신영, 김관 : 가열 및 알칼리 호화에 의한 찹쌀 전분의 리올로지 특성. 한국농화학회지, **34**, 360 (1991)
6. 박양균, 김성곤, 김관 : 산처리 쌀 전분의 성질. 한국식품과학회지, **23**, 62 (1991)
7. Biliaderis, C. G., Grant, D. R. and Vose, J. R. : Structural characterization of legume starches. II. Studies on acid-treated starches. *Cereal Chem.*, **58**, 502 (1981)
8. Gilbert, G. A. and Spragg, S. P. : Iodimetric determination of amylose. In "Methods in carbohydrate chemistry" Whistler, R. L.(ed.), Academic Press, Vol. 4, p.168 (1964)
9. Medcalf, D. G. and Gilles, K. A. : Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties. *Cereal Chem.*, **42**, 558 (1965)
10. Leach, H. W., McCowen, L. D. and Schoch, T. J. : Structure of the starch. I. Swelling and solubility patterns of various starches. *Cereal Chem.*, **36**, 534 (1959)
11. Wilson, L. A., Birmingham, V. A., Moon, D. P. and Synder, H. E. : Isolation and characterization of starch from mature soybeans. *Cereal Chem.*, **55**, 661 (1978)
12. Lindqvist, I. : Cold gelatinization of starches. *Starch*, **31**, 195 (1975)
13. Komiya, T. and Nara, S. : Changes in crystallinity and gelatinization phenomena of potato starch by acid treatment. *Starch*, **38**, 9 (1986)
14. Donovan, J. W., Lorenz, K. and Kulp, K. : Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches. *Cereal Chem.*, **60**, 381 (1983)
15. Lorenz, K., Fong, R. Y., Mossman, A. P. and Saunders, R. M. : Long, medium and short grain rices. Enzyme activities chemical and physical properties. *Cereal Chem.*, **55**, 830 (1978)
16. Dubios, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P. A. and Smith, F. : Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350 (1956)
17. Halick, J. V. and Kelly, V. J. : Gelatinization and pasting characteristics of rice varieties as related to cooking behavior. *Cereal Chem.*, **36**, 91 (1959)
18. Beleia, A., Varriano, M. E. and Hosoney, R. C. : Characterization of starch from pearl millets. *Cereal Chem.*, **57**, 300 (1980)

19. Schosh, T. J. : Swelling power and solubility of granule starches. In "Method in carbohydrate chemistry" Whistler, R. L.(ed.), Academic Press, New York, Vol. 4, p.106 (1964)
20. Maningat, C. C. and Juliano, B. O. : Properties of lintnerized starch granules from rice differing in amylose content and gelatinization temperature. *Starch*, **31**, 5 (1979).
21. Robin, J. P., Mercier, C., Charbonniere, R. and Guilbot, A. : Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starches. *Cereal Chem.*, **51**, 389 (1974)
22. Robin, J. P., Mercier, C., Duprat, F., Charbonniere, R. and Guilbot, A. : Amidons lintnerises. Etudes chromatographique et enzymatique des residus insolubles provenant de l'hydrolyse chlorhydrique d' amidons de cereales, en particulier de maïs cireux. *Starch*, **27**, 36 (1975)
23. Hizukuri, S., Kobayashi, M. and Takeda, Y. : Structure and retrogradation of Naegeli type amylopectin prepared by the rapid process. *Nippon Nogeikagaku-kaishi*, **50**, 573 (1976)
24. Leach, H. W. and Schoch, T. J. : Structure of the starch granule. II. Action of various amylose on granular starches. *Cereal Chem.*, **38**, 34 (1961)
25. Badenhuisen, N. P. : Chemistry and biology of the starch granule. In "Proto-plasmotogia" Heilbrunn, L. V. and Il, F. W. (eds.), Springer-Verlag, Vienna, Austria (1959)

(1993년 6월 30일 접수)