JOURNAL OF THE EAST ASIAN SOCIETY OF DIETARY LIFE
Vol. 3, No. 2(1993)

초산화 쌀전분의 노화 특성

정재홍 · 오문헌 · 노영희* · 이희봉*
충청전문대학 식품가공과
충북대학교 식품공학과*

Retrogradation Characteristics of Acetylated Rice Starches

Jae-Hong Chung, Moon-Hun Oh, Young-Hee Noh*, Hee-Bong Lee*
Department of Food Processing, Chung-Cheong Junior College
*Department of Food Engineering, Chung-Buk National University**

Abstract

Retrogradation characteristics of the acetylated and raw starch were investigated with the Chucheongbyeo and Samkangbyeo. The freeze-thaw stability and syneresis on starch gel were more stable and lower in acetylated rice starch, suggested that the rice starch acetylated with acetyl group is more stable in the various conditions. The retrogradation time constant of acetylated rice starch gel from the Chucheongbyeo and Samkangbyeo which were measured at 5℃ storage were 11.7 days and 10.2 days, respectively. In addition, the retrogradation time constant in 21℃ were 50.5 days and 49.8 days, indicating that retrogradation was noticiably retarded in this occation.

Key words : rice starch, retrogradation, acetylation.

서 론

식품 가공에서 전분의 노화 방지, 점도 증가, 투명도의 증가, 호화 개시 온도를 저하시켜 전분의 이용을 증진시키기 위하여 전분의 변성처리를 행하고 있다.[1,2] 변성 전분은 산, 효소에 의한 가수분해물[3-6], 분자내에 관능기를 도입한 유도체[7], 호화시켜 급속 탈수한 α-화 전분[8]등으로 나눌 수 있으며, 전분 유도체중 초산 전분은 초산, 무수초산, 염화아세틸 등의 아세틸화 반응시약으로 전분과 에스테르화 반응을 일으켜 얻을 수 있는 화학적 변성 전분으로서 생 전분에 비해 호화 개시 온도가 낮고, 일단 호화하면 냉각하여도 쉽게 gel화되지 않는 우수한 내노화성을 나타내며, 투명도가 증가하고, 기계적 전단력, pH 안정성, 냉 · 해동 안정성이 증진된다고 하였다.[9]

초산 전분 제법에 대하여 Wurzburg[10]는 옥수수 전분을 원료로 다양한 치환도를 갖는 초산 전분을 실험실적으로 제조하는 공정을 보고하였고, Chang등[11]은 canna, cassava, 감자전분을 원료로 초산 전분과 인산 전분을 제조하였을때 생전분에 비하여 호화 개시 온도와 이수 현상의 정도가 낮다고 보고하였다. Takahashi등[12]은 옥수수, 밀 전분을 무수 초산으로 아세틸화와 가교 결합에 의해 초산 전분을 제조하고 전분 겔의 냉동-

해동 안정성을 검토한 결과, 생 전분은 초산 전분에 비하여 낮은 냉동-해동 안정성을 보였으며, 아세틸화한 인산 전분은 밀 전분이 옥수수 전분 보다 더 안정하다고 보고하였다.

이상에서와 같이 초산 전분 제조 원료로서는 주로 감자, 옥수수, cassava, 밀 등의 전분에 대해서 행하여 왔을 뿐 쌀 전분에 대하여는 시도된 바 없다. 우리 나라에서 쌀은 1980년대에 들어 농업 생산 기반의 확충, 품종개량 및 영농기술 개발등으로 생산 수준은 안정된 반면 식생활 습관의 변화로 쌀의 1인당 소비량은 감소 추세에 있어 약 1,300만석의 쌀이 재고로 남아 있는 실정이다.

본 연구에서는 전보[13]에 이어 쌀의 합리적인 활용방법을 검토하기 위하여 쌀 전분을 제조하고 무수 초산을 반응시켜 얻어진 초산 쌀 전분과 생 전분과의 전분 겔의 이수 현상과 냉-해동 안정성을 측정하고 노화를 검토하여 이용성을 검토하므로써 초산 쌀 전분을 이용한 식품 제조에 기초 자료를 얻기 위하여 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

재료

쌀은 농촌 진흥청 시험포에서 재배한 1990년산 추청벼, 삼강벼를 10분 도정하여 저온에 보존하면서 실험에 사용하였다.

쌀 전분의 조제 및 일반성분

쌀 전분은 Saito의 방법을 일부 변경한 Alkali처리법[14]에 의하였으며, 일반 성분은 수분 12.20%, 탄수화물 87.60%, 조단백 0.06%, 조지방 0.06%, 조섬유 0.01%, 회분 0.06%이었다.

초산 쌀 전분의 제조

초산 쌀 전분은 Radley의 방법[15]과 Wurzburg의 방법[2]을 일부 변형하여 제조하였다. 즉, 24~36% 전분 현탁액을 30~55℃에서 3% NaOH용액과 무수 초산을 일정량씩 동시에 유입하면서 일정 pH(7~11)를 유지하고 교반속도 1,000rpm에서 일정 시간 반응시킨 후 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고 30℃의 열풍에서 건조하여 초산 쌀 전분(D.S=0.072)을 제조하였다.

전분 겔의 이수 현상

전분 겔의 이수 정도는 Chang등의 방법[11,12]에 의하였다. 즉, 5% 전분 겔 30㎖를 4℃에서 24시간 저장한뒤 8,000rpm에서 15분간 원심 분리하여 분리된 물의 양을 측정하였다.

전분 겔의 냉-해동 안정성

전분 겔의 냉-해동 안정성은 Chang등의 방법[11]에 의하였다. 즉, 10% 전분 겔(pH 6.5) 30㎖를 25℃에서 24시간 방치한 다음 -20℃에서 24시간 냉동시킨 후, 25℃에서 4시간 해동시킨다. 냉동과 해동을 1~3회 반복시킨 후 겔로부터 이수되는 물을 8,000rpm에서 15분간 원심 분리하여 분리된 물의 양을 측정하였다.

전분 겔의 노화도 측정

50% 전분 현탁액을 petri dish에 취한 다음 상온~96℃까지 2.4℃/min로 온도를 상승 시키면서 전분을 호화시켰다. 호화된 전분을 상온에서 20분간 냉각시키고 5℃ 및 21℃에서 7일간 저장하면서 겔의 경도를 Table 1.의 조건에서 측정하였으며, 10~20회 측정한 경도의 평균치를 Avrami[16] 및 Conrford 등[17]의 식에 의하여 노화 과정을 분석하였다.

Table 1. Measuremant conditions for Instron Universal Testing Instrument

Sample height	15㎜
Clearance	4㎜
Chart speed	100㎜/min
Plunger diamet	32㎜
Cross head speed	100㎜/min
Load cell	50㎏
Voltage	2volts

Avrami 방정식은 식 (1)과 같이 표시된다.

$$=\exp(-kt^n) \quad \cdots\cdots (1)$$

는 어느 t 시간 후 결정화 되지 않은 물질의 부분, K는 결정화속도, n는 Avrami지수로써 결정화 형태에 따라 1~4의 값을 가지게 된다.[16]

쌀 전분 gel의 경도(E)의 증가가 결정화 정도의 직선 관계라 본다면 는 식 (2)와 같이 표시된다.

$$=\frac{E_L-E_t}{E_L-E_0} \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서, E_0와 E_t는 각각 시간 O과 t에 있어서의 modulus이고, E_L는 limiting modulus이다.

따라서 식 (1)은 식 (3) 및 식 (4)로 표시된다.

$$\log[-\log_e\frac{E_L-E_t}{E_L-E_0} = \log K+n\log t \quad \cdots\cdots (3)$$

또는

$$\log[(E_L-E_t)=\log_e(E_L-E_0)-kt^n \quad \cdots\cdots (4)$$

결과 및 고찰

쌀 전분 농도 32%, 무수 초산 농도 0.1M로 pH 8.5, 35℃에서 3시간 반응시켰을때 얻어진 초산 쌀 전분(D.S=0.072)의 노화 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

전분 겔의 이수 현상

시료 전분 겔의 이수 정도를 측정한 결과는 Table 2의 결과와 같이 추청 및 삼강 쌀 전분 겔의 이수 정도는 각각 11.05, 10.19이었으며 초산 추청 및 삼강 쌀 전분 겔은 각각 0.25, 0.20으로 생 전분보다 훨신 낮은 값을 나타냈다. 이 결과는 Chang 등[11]이 Canna 전분 겔을 초산 처리한 경우 초산 전분의 이수 현상은 거의 일어나지 않았고 생 전분 7.0보다 낮게 나타난다는 보고와 비슷한 경향이었다.

전분 겔의 냉-해동 안정성

전분 겔의 냉-해동 안정성을 측정한 결과는 Table 3에 나타난 바와 같이 추청 및 삼강 쌀 전분간의 냉-해동 안정성은 삼강 쌀 전분의 약간 낮았으며, 초산 처리에 의하여 냉·해동 안정성은 상당히 높아졌으며 삼강 쌀 전분에 비하여 추청 쌀 전분이 더욱 안정하였다.

Takahashi등[12]에 의하면 밀과 옥수수 전분 겔의 냉·해동 안정성은 1~3회의 처리로 각각 55%, 61%, 65%와 65%, 64%, 67%이었지만 전분, 특히 acetylated distarch phosphate의 경우는 각각 1%, 24%, 27%와 0, 0, 3%으로 훨씬 더 안정하다고한 보고와 본 연구 결과는 비슷한 경향을 나타내었다.

Table 2. Degree of Syneresis of Rice Starch and Acetylated Rice Starch gel

Type of starch Gel	Degree of Syneresis
Chucheong Rice Starch	11.05
Samkang Rice Starch	10.19
Acetylated Chucheong Rice Starch	0.25
Acetylated Samkang Rice Starch	0.20

Table 3. Stability of Rice Starch and Acetylated Rice Starch gels by Freeze-Thaw treatment

(unit : %)

Type of starch gel	Water seperated after Freeze-Thaw cycles		
	1	2	3
Chucheong Rice Starch	61.34	68.25	76.88
Samkang Rice Starch	78.84	79.59	83.26
Chucheong Rice Starch Acetate	0.03	0.27	1.62
Samkang Rice starch Acetate	0.44	2.53	4.36

전분 겔의 노화

시료 전분은 5℃와 21℃에서 저장하면서 전분의 노화, 즉 결정화와 유의적인 상관 관계가 있는 경도를 측정한 결과는 Fig. 1, 4에서 보는 바와 같이 전분 겔의 경도는 저장 2일 사이에 급격히 증가하고, 그 이후에는 증가 폭이 완만하였다. 전분 겔의 경도의 증가는 온도가 낮을수록 빨랐는데 이는 분자들의 규칙적인 재배열에 의한 단순한 물리적 현상이라고 보고한 Cornford등[17]의 결과가 뒷받침 해주고 있다.

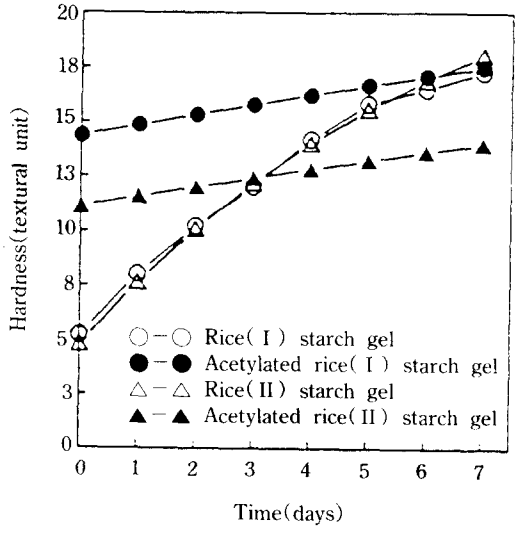

Fig 1. Hardness of rice starch gels and acetylated rice starch gels during storage at 5℃
Rice(I) ; Chucheongbyeo, Rice(II) ; Samkangbyeo.

5℃에서 측정된 경도는 Avrami 방정식으로 분석한 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 가이 추청 및 삼강 쌀 전분 겔의 Avrami 지수는 각각 1.2164, 1.0001이었고, 초산 처리한 추청 및 삼강 쌀 전분은 각각 1.0055, 0.9969이었는데 이는 실험 오차내에서 n의 값을 unity(즉, n=1)로 볼 수 있다고 한다.[17] 이 값(즉 n=1)을 속도 상수를 얻기 위하여 시간(t)에 대한 $\log_e(E_\infty - E_t)$의 그래프를 그리는데 사용하였으며, 그 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 추청 및 삼강 쌀 전분 겔의 노화 속도 상수(k)는 각각 0.4801, 0.4484, 시간 상수(1/k)는 각각 2.496일, 2.23일 이었다. 이 결과는 kim 등[18]이 추청 쌀 전분의 Avrami 지수, 노화 속도 상수, 시간 상수가 각각 0.96, 0.21, 4.77일 이었다는 보고와 비교해 볼때 더 낮은 수치를 보였다.

초산 처리한 추청 및 삼강 쌀 전분 겔의 k는 각각 0.0852, 0.0981이었고 1/k이 11.74일, 10.19일로 초산 처리에 의해 노화 시간이 지연 됨을 알 수 있었다.

21℃에서 저장하면서 시료 전분 gel의 경도 변화를 Avrami 방정식으로 분석한 결과는 Fig. 5, Fig. 6과 같았으며, 추청 및 삼강 쌀 전분의 Avrami 지수는 각각 0.9752, 0.9974, 초산 처리한 추청 및 삼강 쌀 전분은 각각 0.9994, 1.0003이었다. 노화속도 상수(k)는 추청 및 삼강 쌀 전분이 각각 0.1434, 0.1488, 시간 상수(1/k)는 6.97일, 6.72일이었다. 초산 추청 및 삼강 쌀 전분 겔의 k는 각각 .0198, 0.0201이었으며 1/k이 50.51일, 49.75일이었다.

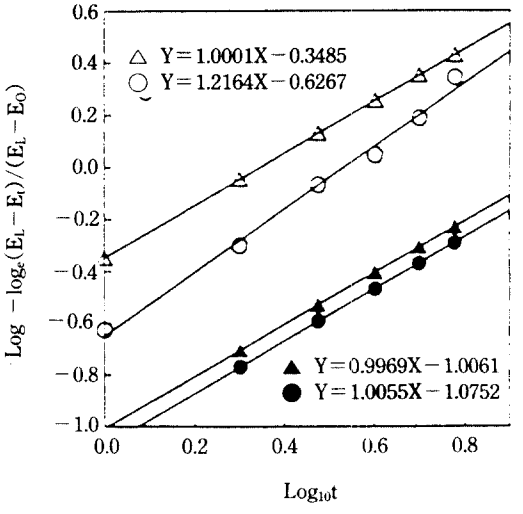

Fig 2. Plot of log $-\log_e(E_L-E_t)/(E_L-E_O)$ against log$_t$ of rice starch gels and acetylated rice starch gels during storage at 5℃
Rice(I) ; Chucheongbyeo, Rice(II) ; Samkangbyeo.

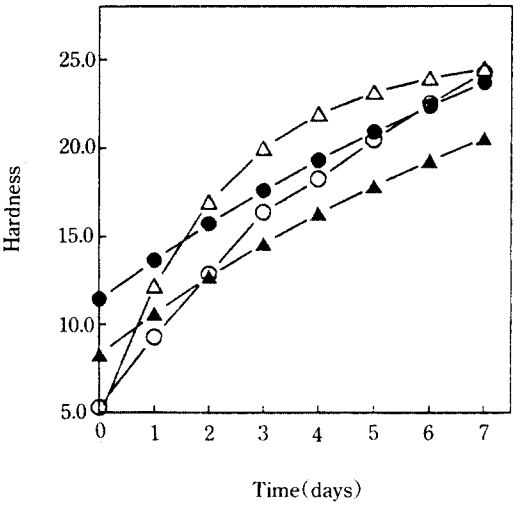

Fig 4. Hardness of rice starch gels and acetylated rice starch gels during storage at 21℃
Rice(I) ; Chucheongbyeo, Rice(II) ; Samkangbyeo.

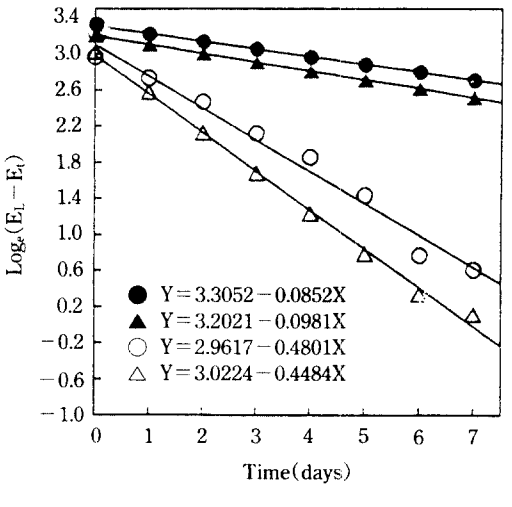

Fig 3. Plot of log$_e$(E$_L$−E$_t$) against time of rice starch gels and acetylated rice starch gels during storage at 5℃
Rice(I) ; Chucheongbyeo, Rice(II) ; Samkangbyeo.

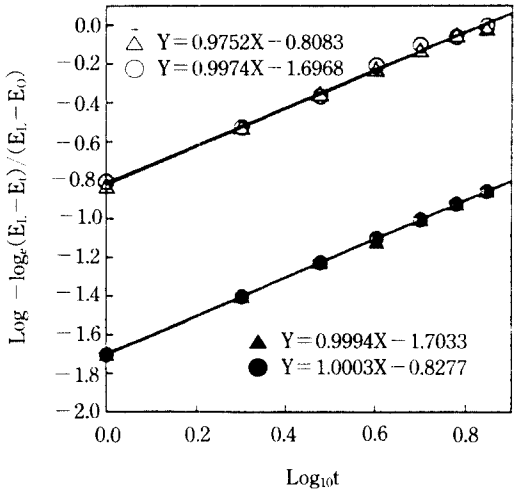

Fig 5. Plot of log $-\log_e(E_L-E_t)/(E_L-E_O)$ against log$_t$ of rice starch gels and acetylated rice starch gels during storage at 21℃
Rice(I) ; Chucheongbyeo, Rice(II) ; Samkangbyeo.

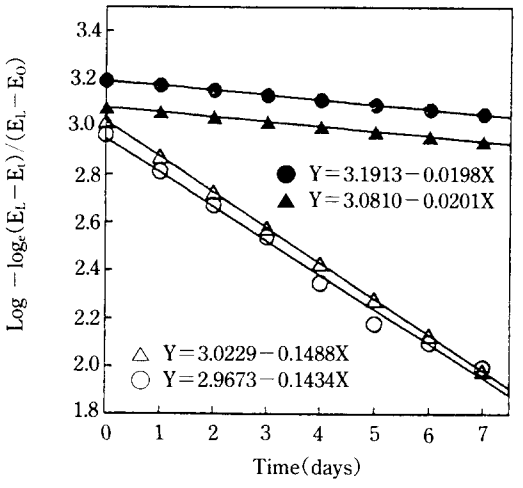

Fig 6. Plot of log $-\log_e(E_L-E_t)/(E_L-E_0)$ against time of rice starch gels and acetylated rice starch gels during storage at 21℃
Rice(Ⅰ); Chucheongbyeo, Rice(Ⅱ); Samkangbyeo.

정등[19]은 추청 쌀 전분 겔의 Avrami지수, 노화 속도 상수, 시간 상수는 각각 1.08, 0.1487, 6.72일 이었다고 보고하여 본 연구 결과와 비슷한 경향을 나타냈다.

이상과 같이 21℃에서 쌀 전분의 노화 속도는 밀 전분[20] 3.80일, 밤 전분[21] 1.68일 보다는 느리나 cassava 전분[22] 11.60일 보다는 빨랐다. 또한 초산 처리에 의하여 노화시간을 상당히 지연 시킬수 있음을 알 수 있었다.

요 약

추청벼와 삼강벼를 원료로하여 전분을 제조하고 그 전분을 이용하여 초산 쌀 전분을 제조하여, 초산 쌀 전분의 노화 특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

초산 쌀 전분 겔의 이수 현상은 원료 전분 겔보다 낮았으며, 냉-해동 안정성도 높았다. 추청 및 삼강 쌀 전분 겔을 5℃에서 저장하였을 때 시간 상수가 각각 2.5일, 2.2일 이었으며, 초산 처리에 의하여 4.7~4.6배 증가하였다. 21℃에서 저장 하였을때 추청 및 삼강 쌀 전분 겔의 시간 상수는 각각 7.0일 이었으며, 초산 처리에 의해 7.2배~7.4배 증가하였다.

인 용 문 헌

1. 中村道德, 錦木繁男 編輯, 澱粉科學 ハンドブツク, 朝倉書店, 9, 1980.
2. Wurzburg, O. B., Modified Starches, Properties and Uses, CRC Press, 1987.
3. Miyakoshi, K. and Kikuchi, K., Oxidation of High-Amylose Corn Starch with Sodium Hypochlorite, J. Jap. Soc. Starch Sci., 21, 293, 1974.
4. Mijakoshi, K. and Kikuchi, K., Several Properties of Sodium Hypochlorite Oxidized Corn Starch, J. Jap. Soc. Starch Sci., 22, 12, 1975.
5. Suzuki, H., Hasimoto, Y., Kawabata, H. and Ohira, T., Studies on the Oxidation of Corn Starch Granules by Sodium Hypochlorite. J. Jap. Soc. Starch Sco., 26, 211, 1979.
6. Suzuki, H., Studies on the Oxidation of Corn Starch Granules by Sodium Hypochlorite. J. Jap. Soc. Starch Sci., 26, 217, 1979.
7. Hasegawa, T. and Tanaka, T., Quantative determination of Epichlorohydrin as a Crosslinking Agents for Starches. J. Jap. Soc. Starch Sci., 30, 259, 1983.
8. 外山忠南, 槍作進, 二國二郎, グルコマミラーゼによる澱粉の -化度の測定法について, 澱粉工誌 13, 69, 1966.
9. Robert, H. J., Starch, Chemistry and Technology, Vol.1 Chap.19 Whistler, R. L. and Paschall, E. F.(ed) Academic Press New York 440, 1965.
10. Wurzburg, O. B.; Acetylation In Methods in Carbohydrated Chemistry, Vol.4 whistler, R. L.(ed) Academic Press New York P.286, 1964.

11. Chang, S. M. and Lil, C. Y., Preparation of some Modified Starch and their Properties Bulletin of the institute of Chemistry, Academia Sinica 28, 59, 1981.
12. Takahashi, S. and Seib, P. A.. Paste and gel properties of prime corn and wheat starches with and without native lipids, Cereal chem., 65, 474, 1988.
13. 정재홍, 배정설, 오만진. 초산 쌀 전분의 이화학적 특성, 한국식품과학회지, 25, 123, 1993.
14. Saito, S.. Rice Starch and Rice Powder as Materials for Feed Industry J. Jap. Soc. Starch Sci., 27, 295, 1980.
15. Radley, J. A., The Manufacture of esters and ethers of Starch. In Starch production Technology, Applied Science Publishers, London, 481, 1976.
16. Avrami, M.. Kinetics of phase change I. J. Chem., Phys., 7, 1103, 1929.
17. Cornford, S. J., Axford, D. W. E. and Elton, G. A. M.. The elastic modulus of bread crumb in linear compression in relation to staling, Cereal Chem., 41, 216, 1964.
18. Kim, N. S., Nam, Y. J. and Shin, D. H.. Retrogradation of dilute starch Dispersion. Korean J. Food Sci. Technol.20, 13, 1988.
19. 정혜민, 안승요, 김성곤. 아끼바레 및 밀양 23호 쌀 전분의 이화학적 성질비교, 한국농화학회지, 25, 67, 1982.
20. Park, I. S., Kim., S. K. and Kim, C. S.. Physicochemical Properties of Chestnut Starch, J. Korean Agricaltural Chemical Society. 25, 494, 1982.
21. Kim, S. K., Ciacco, C. F. and D'Appolonia, B. L.. Kinetic study of retrogradation of Cassara starch gels, J. Food Sci., 41, 1249, 1976.
22. Lii, Cheng-Yi and Chang, Shun-Min. Charaterization of Red bean(*Phaseolus radiatus* var, Aurea) Starch and its noodle Quality, J. Food Sci, 46, 78, 1981.