

쌀전분 Maltodextrin의 제조와 특성 연구

김종욱 · 신해헌 · 김정민 · 김영숙* · 변유량

연세대학교 식품·생물공학과 및 생물산업소재연구소
*양산전문대학 전통조리과

Preparation and Characterization of Rice Starch Maltodextrin

Jong-Wook Kim, Hae-Hun Shin, Jung-Min Kim, Young-Sook Kim* and Yu-Ryang Pyun

Department of Food and Biotechnology & Bioproducts Research Center, Yonsei University

*Department of Traditional Food Preparation, Yangsan Junior College

Abstract

For the development of rice-derived fat replacing ingredient, low dextrose equivalent (D.E.) maltodextrin was prepared by enzyme hydrolysis, and its physical and rheological properties were studied. The molecular sizes of rice maltodextrin were measured by gel permeation chromatography on Sephadex G-50. Gel permeation column chromatograms showed a large single peak, suggesting a limited hydrolysis, and the average degree of polymerization decreased from 72.8 for 3 D.E. maltodextrin to 48.7 for 6 D.E. maltodextrin. Cold water solubility of maltodextrin was increased with increasing D.E. value and its values ranged from 47.3% to 71.3%. 8% solution of rice maltodextrin showed pseudo-plastic behavior. Flow behavior index was decreased as D.E. value was increased.

Key words: maltodextrin, rice starch

서 론

Maltodextrin은 hydrocolloid의 하나로, 식품에 첨가하면 점도증진 및 농후화 이외에도 유향성, 안정성, 포집성, 거품형성 등의 기능을 갖는다. 특히 D.E. 5 이하의 maltodextrin은 지방대체물질로 사용되고 있으며^(1,2), 무색, 무미, 무취하고, 섭취시 수용성 식이섬유와 같은 생리작용을 나타내 여러가지 용도의 식품첨가물로 주목받고 있다^(3,4). Maltodextrin을 이용한 지방대체물질의 개발은, 지방의 섭취가 점점 늘고 있는 현대인들의 지방 섭취를 줄여 동맥경화증, 심장병, 당뇨병, 비만 등 지방에 의한 질병을 예방할 수 있어 여러가지 상품이 제품화되었으며⁽⁵⁾, 좀 더 완벽한 지방과 같은 물성을 갖도록 연구되고 있다. 그러나 이와같은 연구는 기업비밀로서 거의 보고되지 않고 있으며, 부분적으로 특허로서 발표되고 있을 뿐이다.

지방의 과잉섭취는 아직 우리나라에서 문제화할 정도는 아니지만 건강에 대한 국민의 관심이 높아짐에 따라 머지 않은 장래에 지방대체물질을 이용한 식품개발이 증대될 것으로 예견된다. 본 연구에서는 쌀을 소재로 한 지방대체물질을 개발하기 위하여 낮은 D.E. 값을 갖는

rice maltodextrin을 제조하고 이의 일반적 특성과 유동 특성을 검토하였으며, 여기에 보고한다. 조제한 maltodextrin의 다양한 식품첨가제와 지방대체물로서의 이용 가능성에 대해서는 현재 연구추진 중이다.

재료 및 방법

재료

실험에 사용한 쌀전분은 Sigma Chemical Co.에서 구입한 쌀전분을 사용하였다. α -amylase는 Novo Nordisk社의 내열성 α -amylase인 Termamyl, Type LS를 사용하였으며 debranching enzyme은 同社의 Promozyme 600L을 사용하였다.

Maltodextrin의 제조

쌀전분 45g을 증류수 255g과 혼합한 후 Ca^{2+} 40 ppm을 첨가하고 응축기가 달린 삼구플라스크 내에서 800 rpm으로 교반시키며 95°C 까지 가열하였다. 내열성 α -amylase인 Termamyl, Type LS를 1.2 mg(1.44 KNU) 가하여 일정시간 동안 가수분해한 후 0.3 N-HCl을 가하여 pH를 3으로 떨어뜨려 효소를 불활성화 시켰다. 이를 즉시 냉각시킨 후 0.1 N NaOH 용액으로 중화하여 동결건조하였다.

당의 정량

환원당은 Somogyi-Nelson 방법^(5,6), 총당은 phenol-sul-

Corresponding author: Yu-Ryang Pyun, Department of Food and Biotechnology, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

furic acid 방법⁷⁾을 사용하여 정량하였다. D.E.(dextrose equivalent)값은 시료의 환원당과 총당을 정량한 후 (환원당량/총당량)×100에 의하여 구하였다.

중합도 분포의 측정

각 시료의 중합도(degree of polymerization)의 분포는 Robin 등⁸⁾의 GPC(Gel Permeation Chromatography)법으로 측정하였다. 건조시료 1g을 DMSO(dimethylsulfoxide) 0.2 ml에 녹이고 증류수 1.8 ml를 넣어 기질용액으로 사용하였다. GPC는 Pharmacia Fine Chemicals에서 구입한 Sephadex G-50(1.5×100 cm)을 이용하여 4℃에서 증류수를 16 ml/h 유속으로 용출시키며 행하였다. 용출곡선은 용출액 4 ml씩을 분취한 후 총당량을 구하여 작성하였다.

평균 중합도의 standard로는 95℃에서 호화시킨 쌀전분 10g(in 0.05 M citrate buffer, pH 5.0, 500 ml)을 Promozyme 600L(600 PUN/ml)로 48시간 동안 debranching 시킨 후 동결건조한 것을 사용하였다. 이때 D.P.는 환원당에 대한 총당량의 비로 나타내었다. Void volume는 blue dextran 20,000을 사용하여 결정하였다.

찬물에 대한 용해도와 transmittance의 측정

찬물(25℃)에 대한 용해도는 Schoch 등⁹⁾의 방법에 의하였다. 즉, 각 시료 1g과 25℃ 증류수 100 ml를 250 ml 원심분리용 병에 넣은 후 25℃를 유지하면서 300 rpm으로 15초간 교반하고 1500 rpm으로 2분간 교반하였다. 이를 3100 rpm에서 15분간 원심분리한 후 상등액 25 ml를 취하여 110℃ dry oven에서 건조한 후 건조중량을 측정하였다. 그리고 C.W.S(cold water solubility)는 (건조중량×400)으로 구하였다.

온도에 따른 transmittance는 0.1%의 시료 현탁용액을 30~90℃의 범위의 각 온도에서 30분간 교반 및 가열한 후 625 nm에서 광투과도를 측정하였다¹⁰⁾.

유동특성 측정

Maltodextrin 8%(w/v) 용액의 온도에 따른 유동성 변화를 Haake RV-12 Viscometer를 사용하여 측정하였다. MV1 sensor system을 이용하였으며 각 온도에서 10분간 열평형을 시킨 후 점도를 측정하였다. 전단응력(shear stress)과 전단속도(shear rate)는 실험으로부터 구한 회전속도에 따른 torque로부터 아래의 관계식을 이용하여 구하였다.

$$\tau = A \times S \times 0.3$$

$$\gamma = M \times n$$

여기서 S는 torque의 눈금값, A는 shear stress factor (A=3.22), M은 shear rate factor(M=2.34), n은 회전속도(min⁻¹), 0.3은 보정상수이다.

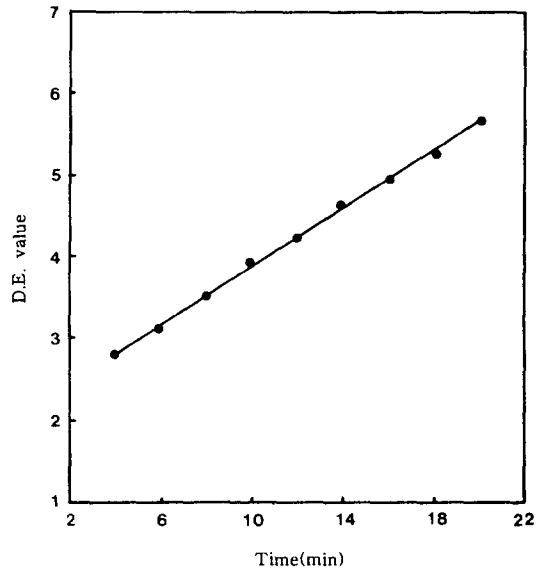


Fig. 1. D.E. value of rice maltodextrin hydrolysed with Termamyl for different hydrolysis time

결과 및 고찰

Maltodextrin의 제조

전분을 효소로 가수분해시키는 방법에는 여러가지가 있다. 그러나 단당류나 이당류 등 중합도가 낮은 가수분해물의 생성을 가능한 억제하면서 비교적 중합도가 높고 중합도의 분포가 한정된 maltodextrin을 제조하기 위해서는, 전분을 먼저 호화시켜 전분 내부로 효소의 접근을 용이하게 한 후, 전분 사슬의 중앙에서 α -1,4 결합을 끊어주는 효소를 사용하여야 한다. 이러한 목적에 가장 적합한 효소는 고온에서 안정하며 높은 활성을 나타내는 내열성 α -amylase이다. 여러가지 내열성 α -amylase에 대하여 검토한 결과 적합한 효소로 Novo Nordisk社의 Termamyl, Type LS를 선택하였다.

특정한 낮은 D.E. 값을 갖는 maltodextrin을 제조하기 위해서는 효소의 양과 가수분해 시간을 적절히 조절하여야 한다. 효소의 첨가량이 많은 경우 가수분해 속도가 너무 빨라 낮은 D.E. 값을 갖는 maltodextrin을 제조하기 힘들고, 반대로 효소 첨가량이 적은 경우에는 반응시간이 상당히 길어지는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 15%(w/v) 전분 호화용액 100 ml에 효소량을 변화시켜가며 첨가하고 2분 간격으로 D.E. 값을 측정하였다. 그 결과 효소 첨가량은 10 μ g가 적당한 것으로 판단되어 효소 가수분해 실험은 모두 이 조건에서 행하였다.

Termamyl 10 μ g를 첨가하였을 때 가수분해 시간에

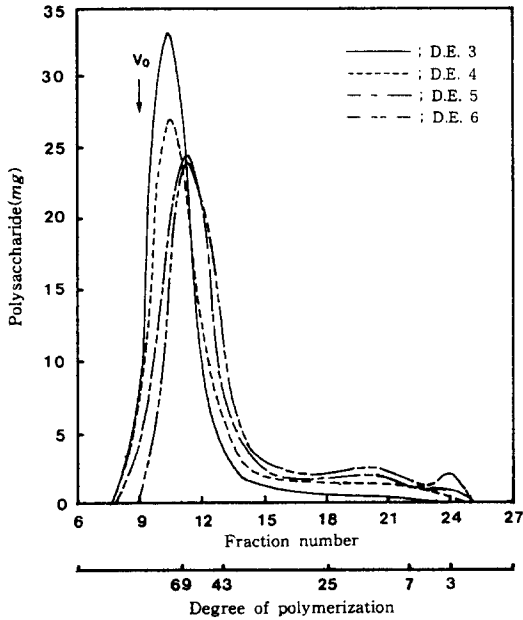


Fig. 2. Gel permeation chromatography of rice maltodextrin on Sephadex G-50
 —; D.E. 3, ---; D.E. 4, - · - ·; D.E. 5, ···; D.E. 6

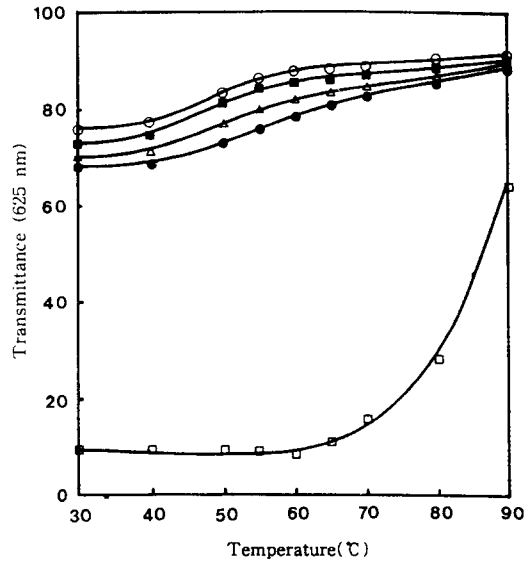


Fig. 3. Transmittance of 0.1% rice starch and rice maltodextrin suspension at various temperature
 Rice starch: □
 Maltodextrin: ●; D.E. 3, △; D.E. 4, ■; D.E. 5, ○; D.E. 6

Table 1. Cold water solubility of rice maltodextrin

| Maltodextrin | Cold water solubility(%) |
|---------------|--------------------------|
| Native Starch | 0.4 |
| D.E. 3 | 47.3 |
| D.E. 4 | 60.2 |
| D.E. 5 | 66.8 |
| D.E. 6 | 71.5 |

따른 D.E. 값의 변화를 Fig.1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 가수분해 시간에 따라 D.E. 값은 거의 직선적으로 증가하였으므로 가수분해시간을 조절하여 D.E. 값이 다른 시료를 조제하고 이들 중에서 목적하는 D.E. 값을 갖는 것만 선별하여 maltodextrin 시료로 사용하였다.

Maltodextrin의 일반적 특성

D.E. 값을 달리하며 제조한 각 maltodextrin의 중합도 분포를 알아보기 위해 행한 GPC의 결과를 Fig.2에 각각 나타내었다. 모두 중합도 29 이상에서 폭이 좁고 높은 peak를 나타내 한정된 중합도 분포를 갖는다는 것을 알 수 있었다. D.E. 값이 3, 4, 5, 6으로 증가함에 따라 peak는 낮은 중합도 쪽으로 이동하였으며, peak의 높이가 낮아지는 경향을 보였고, 평균 중합도는 72.8, 64.7, 56.3, 48.7로 감소하였다.

D.E. 값이 3과 4인 maltodextrin은 평균 중합도가 69,

55인 분획 11과 12가 가장 많이 검출되었으며, 두 분획의 합은 전체량의 각각 64.9% 및 53.2%였다. 또한 D.E. 값 5와 6인 maltodextrin은 평균 중합도가 55, 43인 분획 12와 13에서 가장 많았으며, 두 분획의 합은 전체량의 각각 49.1%, 46.3%에 해당하였다.

식품에 첨가했을 때 단맛을 주는 중합도 7 이하의 oligosaccharide와 glucose의 양은 D.E. 값의 증가에 따라 약간씩 증가하였으나, 그 양은 전체 maltodextrin의 1%, 4.5%, 5.7%, 8.1%로 낮았다.

용해도

각 시료의 25°C의 찬물에 대한 용해도를 쌀전분과 비교하여 Table 1에 나타내었다. 쌀전분의 찬물에 대한 용해도가 0.4%로 거의 0에 가까운데 비해, 제조한 maltodextrin은 D.E. 값이 3에서 6으로 증가함에 따라 찬물에 대한 용해도는 각각 47.3%에서 71.5%로 현저히 증가하였다.

찬물에 대한 용해도의 현저한 증가는 호화와 부분가수분해에 기인한 것으로 생각된다. 본 실험에서는 한정된 중합도 분포를 갖는 maltodextrin을 제조하기 위하여 전분을 95°C에서 미리 호화시켰는데, 이로 인해 찬물에 대한 용해도가 증가했을 뿐 아니라, D.E. 값이 증가함에 따라 점차적으로 찬물에 대한 용해도가 증가한 것은 효소가수분해 시간이 길어짐에 따라 중합도가 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.

각 온도에서의 transmittance는 그 온도에서의 용해

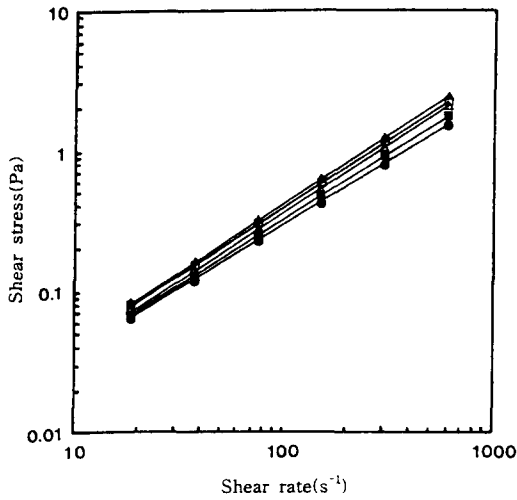


Fig. 4. Plot of shear stress vs shear rate for D.E. 5 rice maltodextrin solution (8% w/v)
□; 30°C, △; 40°C, ▲; 50°C, ■; 60°C, ●; 70°C

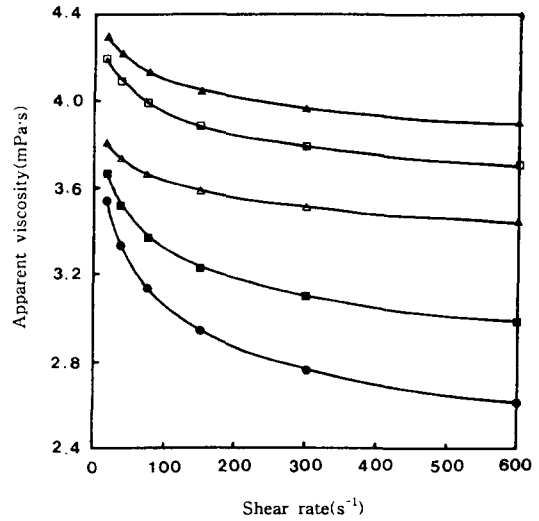


Fig. 5. Plot of apparent viscosity vs shear rate for D.E. 5 rice maltodextrin solution (8% w/v) at various temperatures
□; 30°C, △; 40°C, ▲; 50°C, ■; 60°C, ●; 70°C

Table 2. Flow behavior index of rice maltodextrin at various temperature (8%, w/v, maltodextrin concentration)

| Malto-dextrin | Flow behavior index | | | | | Av. |
|---------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C | 70°C | |
| D.E. 3 | 0.952 | 0.960 | 0.944 | 0.963 | 0.957 | 0.955 |
| D.E. 4 | 0.959 | 0.954 | 0.952 | 0.958 | 0.951 | 0.955 |
| D.E. 5 | 0.963 | 0.970 | 0.971 | 0.938 | 0.910 | 0.950 |
| D.E. 6 | 0.943 | 0.912 | 0.908 | 0.907 | 0.905 | 0.915 |

도를 나타낸다고 볼 수 있으므로 각 maltodextrin의 온도에 따른 transmittance의 변화를 쌀전분과 비교하여 Fig. 3에 나타내었다.

쌀전분의 경우 transmittance가 60°C까지는 낮은 값을 유지하다가 60°C부터 급격히 증가하기 시작하였다. 이러한 결과로부터 사용한 쌀전분의 호화개시 온도가 60°C 부근임을 알 수 있었다. 각 D.E. 값의 maltodextrin의 transmittance는 쌀전분보다 월등히 높았으며, D.E. 값이 클수록 점점 높은 값을 나타내었다. 모든 시료의 transmittance가 40~60°C 사이에서 약간 증가하고, 60°C 이상의 온도에서는 거의 변화를 보이지 않았다. 이와 같은 현상으로 미루어 보아 찬물에 용해되는 성분 이외의 대부분이 40~60°C 범위에서 용해되는 것으로 생각된다.

Maltodextrin의 유동특성

D.E. 값을 달리하여 조제한 각 maltodextrin 8%(w/v) 용액의 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 30~60°C의 온도범위에서 Haake RV-12 viscometer로 측정하였다.

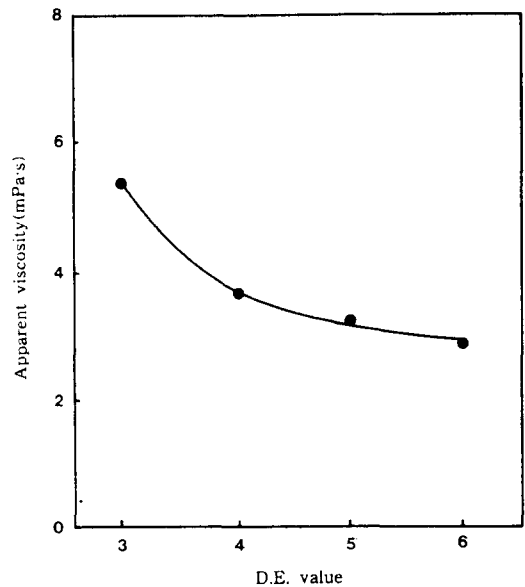


Fig. 6. Apparent viscosity of 8% rice maltodextrin solution as a function of degree of hydrolysis (D.E. value) at shear rate 150 s⁻¹ and 60°C

8% 현탁액의 경우 항복응력은 없는 것으로 나타났으나 뉴우튼성 유체에서 다소 벗어나는 의가소성 유동특성을 보여 maltodextrin 현탁액의 유동특성을 Power law model⁽¹¹⁾로 해석하였다.

Power law model은 다음식으로 주어진다.

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

$$\log \tau = \log K + n \cdot \log \dot{\gamma}$$

여기서 n은 뉴우톤성 유체 성질에서 벗어나는 정도를 나타내는 수치로 유동거동지수(flow behavior index)라 하며, K는 뉴우톤성 유체의 점도에 상응하는 값으로 유체의 점도지수(consistency index)라 한다.

대표적으로 D.E. 값이 5인 maltodextrin의 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 양대수좌표에 도시한 Fig. 4에서 보는 것과 같이 모든 시료가 측정 전단속도 범위 내에서 log τ 를 log $\dot{\gamma}$ 에 도시한 결과 직선관계를 보여 Power law model에 잘 적용됨을 알 수 있었다.

각 시료의 각 온도에서의 유동거동지수 n값을 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 볼 수 있듯이 D.E. 값과 온도에 상관없이 모두 유동거동지수값이 1보다 작은 의가소성 유체(pseudoplastic fluid)의 성질을 나타내었다.

각 시료의 겔보기 점도(apparent viscosity)는 전단응력을 전단속도로 나누어 구하였으며, 대표적으로 D.E. 5인 maltodextrin 현탁액의 각 온도에서의 겔보기 점도를 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 높을수록 의가소성 성질이 현저하여 낮은 전단속도에서는 전단속도의 증가에 따라 겔보기 점도가 급속히 감소하다가 전단속도가 커짐에 따라 일정한 값에 접근하였으며, 겔보기 점도는 2~7 mPa·s의 범위였다. 특히 50°C 에서 겔보기 점도가 높은 이유는 온도증가에 의한 점도의 감소보다는 Fig. 3에서 알 수 있는 것처럼 50°C 부근에서 전분의 용해도 증가로 인하여 점도 상승효과가 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

D.E. 값이 다른 각 maltodextrin의 겔보기 점도를 60°C, 전단속도 150 s⁻¹에서 측정하여 Fig. 6에 비교하여 나타내었다. 낮은 D.E.일 때는 D.E. 값이 증가함에 따라 겔보기 점도가 현저히 감소하는 경향을 보였으나 D.E. 5 이상에서는 비교적 완만히 감소하였다. 이는 가수분해 정도에 따라 평균 중합도가 감소하는데 그 원인이 있는 것으로 생각된다.

요 약

쌀전분을 이용한 지방대체소재의 개발을 목적으로 α -amylase를 이용하여 가수분해도가 낮은 rice maltodextrin을 제조하고 이의 일반적인 특성과 유동특성을 검토하였다. 쌀전분을 고온에서 호화시킨 후 내열성 α -amylase로 가수분해 시킨 rice maltodextrin의 평균 중

합도는 D.E. 값이 3, 4, 5, 6일 때 각각 72.8, 64.7, 56.3, 48.7이었으며, 상당히 한정된 중합도 분포를 나타내었다. D.E. 3~6의 maltodextrin의 찬물에 대한 용해도는 D.E. 값의 증가에 따라 47.3%에서 71.5%로 현저하게 증가되었다. Rice maltodextrin 8%(w/v) 용액은 의가소성 유체 거동을 보였으며, D.E. 값이 증가함에 따라 유동거동지수 n가 감소하였고, 겔보기 점도는 2~7 mPa·s 범위의 값을 가졌다.

감사의 글

본 연구는 1992년 大山農村文化財團의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Morehouse, A.L. and Lewis, C.J.: Low fat spread. *U.S. Patent* 4, 536, 408(1985)
2. Lenchin, J.M. and Trubiano, P.C.: Converted starches for use as a fat or oil replacement in foodstuffs. *U.S. Patent* 4, 510, 166(1985)
3. 목철균 : 국내외기술정보 식품기술, 5(2), 61(1992)
4. Glicksman, M.: Hydrocolloids and the search for the "oily grail". *Food Technol.*, 45(10), 94(1991)
5. Somogyi, N.: Notes on sugar determination. *J. Biol. Chem.*, 195, 19(1952)
6. Nelson, N.: A photometric adaption of the somogyi method for the determination of glucose. *J. Biol. Chem.*, 153, 375(1944)
7. Dubois, 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(3), 350(1956)
8. 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 starch. *Cereal Chem.*, 51, 389 (1974)
9. Schoch, T.J.: Swelling power and solubility of granular starch. in *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L., Academic Press, New York, Vol.4, p.106(1964)
10. Abraham, T.E.: Stabilization of paste viscosity of cassava starch by heat moisture treatment. *Starch/Staerke*, 45(4), 131(1993)
11. Geankoplis, C.J.: *Transport Process and Unit Operations.*, 2nd ed., Prentice Hall Inc., New Jersey, p.162 (1983)

(1994년 11월 12일 접수)