Food Engineering Progress
Vol. 12, No. 1. pp. 44~48 (2008.2)

산업식품공학
Food Engineering Progress

초미세분쇄를 이용한 감자 변성전분의 물리화학적 특성 변화규명

한명륜 · 김애정[1] · 이수정[2] · 김명환*
단국대학교 식품공학과, [1]혜전대학 식품영양과, [2]부천대학 식품영양과

Investigation of Physicochemical Property Change in Modified Potato Starch by Ultra Fine Pulverization

Myung-Ryun Han, Ae-Jung Kim[1], Soo-Jung Lee[2], and Myung-Hwan Kim*
Department of Food Engineering, Dankook University
[1]Department of Food & Nutrition, Hyejeon College
[2]Department of Food and Nutrition, Bucheon College

Abstract

The effects of ultra-fine pulverization on the physicochemical properties of physically modified pulverized potato starch(PPS) were investigated. Particle structure was broken to small particles and the shape of potato starch(PS) was changed from round or oval to small particles attached to big particle. The average diameter and specific surface area of PS after pulverization decreased from 51.22 μm to 13.78 μm and increased from 4,473 cm^2/g to 16,319 cm^2/g, respectively. X-Ray diffractogram revealed PS had four B-type peaks, which disappeared and showed broad V-type pattern in PPS. RVA characteristics, peak viscosity, break down, and set back of PS were disappered in those of PPS and showed flatten(constant) viscosity. The pasting properties also changed significantly. The enzymatic (α-amylase) digestibilities of PS and PPS were 64.8 and 79.8%, respectively.

Keywords: potato starch, physicochemical property, ultra fine pulverization, physically modified pulverized potato starch

서 론

전분의 입자 형태와 크기는 식물의 종류, 온도 및 기후 등 생합성 환경에 따라 달라진다. 감자, 고구마 등의 뿌리에서 얻어지는 전분은 둥글고 큰 반면 옥수수나 소맥 등의 곡류의 종자에서 합성되는 전분은 대체로 작은 편이다(Lim, 1995). 감자전분의 입자형태는 원형과 타원형으로 힐름(hilum)을 중심으로 동심원의 층상구조를 하고 있으며, 결정성 부분이 이러한 방향성의 복 굴절성을 나타낸다(Nakamura, 1980). 두류 식물도 전분을 많이 생산하는데 두류 전분입자는 타원형, 콩팥형 등 다양한 형태를 가지고 있다. 전분의 입자 크기는 약 1~150 micron 직경으로 그 범위가 넓으며 전분입자의 형태 및 크기의 분포가 쌀(2~10 micron), 옥수수 전분(3~26 micron) 등과 같이 비교적 균일한 경우와 감자(5~100 micron), 소맥 전분(1~40 micron) 등과 같이 두가지 또는 세가지의 서로 다른 전분입자가 혼합된 경우가 있다. 감자전분의 내부구조는 아밀로오스분자와 아밀로펙틴 분자가 끊어진 stacking structure를 하고 있다(Donald et al., 1997; Suzuki et al., 2002). 이러한 감자전분에 기계적 충격을 가하면 메카노케미컬 작용에 의하여 내부의 구조가 변형되는 것으로 알려져 있다. 감자전분을 볼밀(ball mill)로 분쇄 시 약간의 분자량 감소, 결정구조의 소실, 흡수성의 향상 등이 보고되어 있는 정도이다(Zobel, 1988; Yamada et al., 1997; Kim et al., 2001a and 2001b). 감자전분의 이화학적성질은 다른 전분에 비하여 점도가 높으며, 호화액이 투명하며, 겔 형성과 노화가 잘 일어나지 않는다. 이는 감자전분의 입자와 아밀로오스의 분자량이 다른 전분들에 비하여 크며 전분입자에 공유결합 되어있는 σ-phosphate기가 음전하를 띠기 때문이다(Kim & Lee, 1996). 전분입자의 크기는 전분을 식품과 기타 산업용으로 이용할 때 매우 중요한 영향을 미치며 크기가 작아짐에 따라서 비표면적 증가효과(surface area effect) 및 모세관효과(capillary effect) 등이 나타난다. 표면적증가효과는 표면현상과 연관성이 큰 화학반응과 촉매반응 및 이종성분의 흡탈착 거동에 큰 영향을 미친다. 또한, 모세관효과는 분말의 근본적인 물성을 변화시킴으로서 이전에 볼

Corresponding author: Myung-Hwan Kim, Department of Food Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea
Tel: +82-41-550-3563; Fax: +82-41-550-3566
E-mail: kmh1@dankook.ac.kr

수 없었던 새로운 현상들을 나타나게 한다.

따라서, 본 연구는 감자전분을 초미세 분쇄함으로서 나타나는 물리적변성전분의 이화학적 특성 변화를 구명하는데 있다.

재료 및 방법

시료 및 제조

본 실험에 사용한 전분은 potato starch(S4251, Sigma, U.S.A)이었으며 전분의 초미세 분쇄는 (주)테크월드의 마이크로 분쇄기를 사용하여 분쇄 한 다음 시료로 사용하였다.

미세구조관찰

시료를 곧바로 동결건조 시켜 수분을 제거한 다음 SEM ion sputter coater를 이용하여 gold-palladium층으로 진공상태에서 60초간 코팅시킨 후 20 kV에서 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

Particle size analyzer

시료의 입자크기분석은 분석용 시료의 수분흡수로 인한 입자크기의 증가를 방지하기 위하여 분산용매로 메탄올을 사용하였다. Particle size analyzer(Compagnie Industrielle Des Lasers, CILAS 10064, France)를 이용하여 시료 약 0.3 g을 넣고 잘 혼합한 다음 ultra sonication하였다. 분산상태를 유지한 상태에서 입자직경이 0.04~500 μm 범위에서 분포비율, 평균입자직경, 비표면적을 측정하였다.

X-RD

시료에 대한 X-ray diffraction pattern은 X-ray diffractometer(XD-D1, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였으며 30 kV, 30 mA에서 Cu tube를 사용하였다. θ-2θ법으로 4~40°C의 구간에서 4.0 deg/min의 속도로 측정하였다(Kim & Lee, 1998).

Rapid viscosity analysis

시료의 호화패턴은 신속점도계(Rapid visco analyser, Newport Scientific Ltd., Australia)를 이용하였다. 전분 3.5 g을 신속점도측정용 canister에 넣고 25 mL의 증류수를 가하여 덩어리지지 않게 섞어준 것을 분석용 시료로 사용하였다. 실험조건은 교반속도 160 rpm, 초기 50°C까지의 가열시간 1분, 95°C까지의 가열속도 3분 30초, 95°C 유지시간은 2분 30초, 50°C까지의 냉각시간 3분 50초로 설정하여 점도에 대한 RVA viscogram을 얻었다. 이렇게 얻은 RVA viscogram으로부터 최고점도(peak viscosity), 최저점도(hold viscosity), 최종점도(final viscosity), peak time (min) 및 pasting temperature(°C)를 구하였다.

α-amylase를 이용한 enzymatic digestibility

시료의 enzymatic digestibility는 Liu & Ramsden(1999)의 방법을 이용하여 측정하였다. 전분 1 g과 30 mL의 phosphate buffer(0.2 M, pH 6.9)를 test tube에 넣어 95°C 항온수조에서 진행하였다. 항온수조에서 30분간 호화시킨 다음 25°C로 냉각한 후 320 unit의 α-amylase(Sigma A6380, U.S.A)를 첨가한 다음 shaking incubator를 이용하여 30°C에서 14시간 동안 incubation하였다. 이에 1.0%(w/v)의 H_2SO_4용액을 5 mL 첨가하여 효소반응을 종결시킨 다음 원심분리 시킨 후 침전물을 80% 에탄올로 2회 세척하고 침전물을 105°C에서 건조한 다음 감소된 무게로부터 enzymatic digestibility를 측정하였다.

결과 및 고찰

미세구조

초미세 분쇄전과 후의 감자전분의 형태를 주사전자현미경(SEM)으로 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 1과 같다. 초미세 분쇄전 전분의 경우는 비교적 일정한 모양의 형태를 띠었으며 둥근 형태의 원형 또는 타원형 모양의 입자 형태를 지니고 있었다. 초미세 분쇄를 실시한 전분은 분쇄전의 일정한 모양의 전분입자의 형태는 사라지고 불규칙한 모양의 전분 형태를 나타내었다. 이러한 결과는 이미 보고된바(Park, 2005)와 같이 분쇄과정에서 작아진 입자들 사이의 결합력이 강하게 형성되어 서로 엉겨 붙는 현상으로 입도분석 시 상대적으로 입자의 직경이 크게 형성되는 원인인 것으로 생각된다. 또한 초미세 분쇄 후 전분의 표면에서는 층계형태의 계단과 같은 모양을 띄었으며 큰 입자 주변에 조그만 입자들이 달라붙어있는 형태가 관찰되었다. 이는 식품소재가 갖는 점탄성의 특징이 작용한 것으로 분쇄 과정에서 마쇄 또는 압착된 전분위에 또다시 압착된 전분이 쌓이면서 발생한 현상으로 보인다. 이와 같은 결과를 미루어 볼 때 전분의 초미세 분쇄과정에서 주위 상대습도를 낮춤으로서 분쇄된 전분의 응집현상 억제에 관한연구가 필요하겠다.

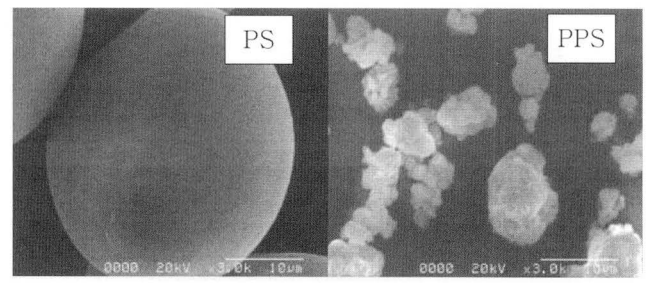

Fig. 1. Scanning electron microscope(×3,000) of potato starch and ultra-fine pulverized potato starch. PS : potato starch, PPS : ultra-fine pulverized potato starch.

입도분석

분쇄 전 · 후 전분의 입자 분포는 Fig. 2 및 Table 1과 같다. 전분입자 10, 50 및 90% 누적분포의 모든 구간에서 분쇄 전 전분에 비하여 분쇄 후 전분의 입자크기가 감소하였음을 알 수 있었다. 분쇄전후의 입자크기 변화는 분쇄 전 51.22 μm의 전분이 분쇄 후에는 13.78 μm를 나타내어 현저한 입자 직경의 감소를 보였다. 전분 표면에서의 여러 가지 화학반응, 촉매반응, 다른 물질의 흡탈착에 관여하는 입자의 비표면적(specific surface area)은 평균입자의 직경에 반비례적인 결과를 가지는 것으로 분쇄 전 4,473 cm^2/g에서 분쇄 후 16,319 cm^2/g로 약 3.6배의 비표면적이 증가하였다.

X-RD

초미세 분쇄 전과 후 전분의 X-ray pattern 결과는 Fig. 3과 같다. 전분의 X-ray pattern은 전분입자의 결정구조를 나타내는 것으로 peak의 날카로운 정도 또는 peak의 θ 각에 따라서 A, B, C, V type으로 구분 된다(Kang et al., 2000). 감자 전분은 16~20°의 angle에서 명확한 2개의 peak을 지닌 B type의 X-ray pattern을 나타낸다고 한다(Kim & Lee, 1998). 초미세 분쇄 후 전분에서는 분쇄전 전분이 갖는 특징적인 peak의 모양이 소멸되어 broad한 형태의 V type의 X-ray pattern을 나타내었다. 이러한 V type의 결정성은 호화전분이 갖는 결정구조의 형태로 이와 같은 결과를 미루어 볼 때 물리적 방법에 의하여 전분입자를 미세하게 분쇄하는 과정에서 전분이 갖는 특유의 결정성이 변화 되었다는 것을 알 수 있는 것으로 결정성의 변화 또한 전분의 여러 가지 물리적 성질에 영향을 미친것이라 사료된다.

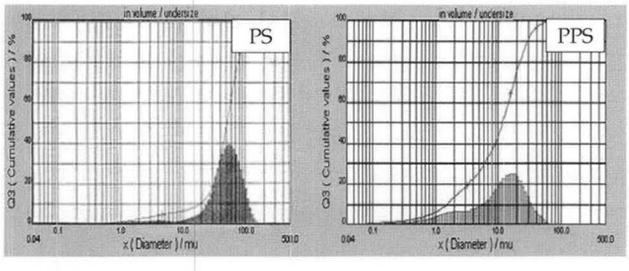

Fig. 2. Particle size distribution of potato starch(PS) and ultra-fine pulverized potato starch. PS : potato starch , PPS : ultra-fine pulverized potato starch.

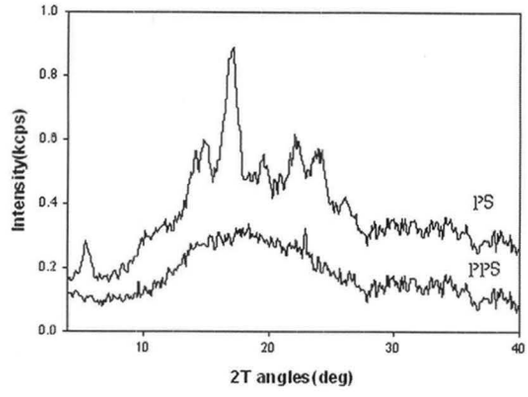

Fig. 3. X-ray diffractogram of potato starch and ultra-fine pulverized potato starch. PS: potato starch, PPS: ultra-fine pulverized potato starch.

RVA

초미세 분쇄를 전 · 후 한 감자전분의 RVA 측정 결과는 Fig. 4 및 Table 2와 같다. 분쇄전 전분의 경우는 명확한 최고점도(peak viscosity), 최저점도(hold viscosity) 및 최종점도(final viscosity)를 나타낸 반면 초미세 분쇄 후의 전분에서는 이러한 peak들이 소멸된 형태의 평행한 점도의 양상을 나타내었다(Fig. 4). 초미세 분쇄 전 감자전분이 갖는 최고점도(peak viscosity) 966.28 RVU이었으며 hold

Table 1. Mean particle size and specific surface area of potato starch(PS) and ultra-fine pulverized potato starch(PPS)

Sample	Mean diameter at 10% (μm)	Mean diameter at 50% (μm)	Mean diameter at 90% (μm)	Mean diameter (μm)	Specific surface area (cm^2/g)
PS	18.63	45.81	92.68	51.22	4472.74
PPS	1.51	11.74	28.79	13.78	16319.03

PS : potato starch , PPS : ultra-fine pulverized potato starch

Table 2. Pasting characteristics of potato starch and ultra-fine pulverized potato starch

	Peak Visc. (RVU[a])	Hold Visc. (RVU)	Break down[b]	Final Visc. (RVU)	Set Back[c] (RVU)	Peak time (min)	Pasting temp.(°C)
PS	966.28	131.55	834.72	432.31	300.75	2.82	66.92
PPS	20.25	15.83	4.42	36.50	20.67	5.73	-

[a]RVU=Rapid Viscosity Unit
[b]Break down=Peak viscosity - Hold viscosity
[c]Setback=Final viscosity - Hold viscosity
PS : potato starch, PPS : ultra-fine pulverized potato starch

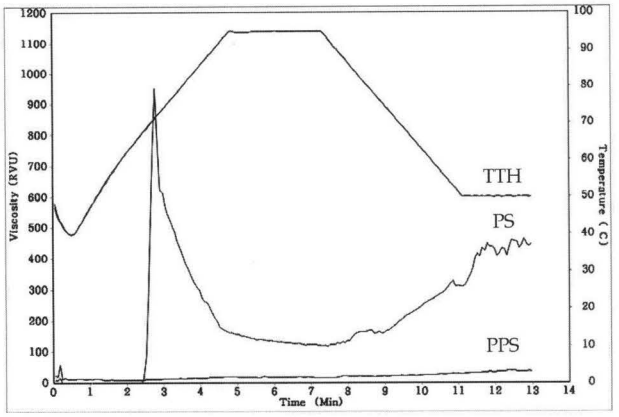

Fig. 4. RVA profile changes of potato starch and ultra-fine pulverized potato starch. TTH: time-temperature history, PS: potato starch, PPS: ultra-fine pulverized potato starch.

viscosity에서는 131.55 RVU로 나타났다(Table 2). 최고점도와 최저점도의 차이를 나타내는 break down의 경우는 83.472 RVU로 그 값이 크게 형성되었다. RVU 10을 기준으로 측정되는 pasting temperature는 66.92°C로 나타났으며 초미세 분쇄 후의 전분에서는 그 값을 측정할 수 없었다. 초미세 분쇄를 거친 전분의 경우 전분의 호화 패턴이 완전히 변화되어 호화자체가 일어나지 않았다. 이러한 물성적결과는 전분의 기능성 소재로 활용시 가공적성에 기초자료로 이용할 수 있다.

α-Amylase를 이용한 enzymatic digestibility

초미세 분쇄 전·후의 감자 전분에 대한 enzymatic digestibility 결과는 Fig. 5와 같다. 분쇄 전 감자전분에서는 64.0%의 소화율을 보였으나 분쇄 후의 감자전분은 79.0%로 15%의 *in vitro* 소화율 상승을 나타내었다. α-Amylase를 이용한 전분의 소화율은 효소에 대한 전분입자의 반응성을 나타내는 값으로 분쇄 과정에서 발생한 전분입자의 결정성 감소 및 전분입자의 비표면적의 증가로 인하여 효소의 반응성이 증가되는 것이 그 원인이라 하겠다. 영유아기의 어린이, 노인식, 환자식으로 사용되는 특수영양식의 소재로서 사용되는 전분 및 전분 소재의 문제점은 낮은 온도에서 갖는 고점도의 물성적 측면과 아울러 앞서의 사람들은 췌장액이나 아밀라아제의 활성이 낮아 소화흡수율이 떨어지는 것들 이다. 따라서 본 연구 결과에서 얻어진 결과를 토대로 할 때 전분소재의 물리적 분쇄방법을 이용하여 특수영양식의 소재로서의 가능성과 그 효과를 기대할 수 있을 것이다.

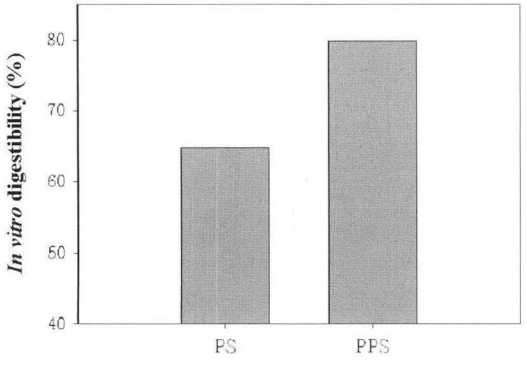

Fig. 5. *In vitro* digestibility of potato starch and ultra-fine pulverized potato starch. PS : potato starch, PPS : ultra-fine pulverized potato starch.

요 약

본 연구는 감자전분을 초미세 분쇄함으로서 나타나는 물리적 변성감자전분의 물리화학적 특성변화를 규명하는데 있다. 초미세분쇄 전과 후 감자전분의 미세구조를 관찰한 결과 분쇄 전에는 둥근형태의 원형 또는 타원형을 나타내었으나 분쇄 후에는 큰 입자주변에 작은 입자들이 달라붙어있는 형태로 관찰되었다. 분쇄 전 평균입경은 51.22 μm이었으나 분쇄 후에는 13.78 μm로 현저한 입자직경의 감소를 보였다. 입자의 비표면적은 분쇄 전 4,473 cm^2/g에서 분쇄 후 16,319 cm^2/g로 약 3.6배 증가하였다. X-ray pattern은 분쇄 후 감자전분이 갖는 특징적인 B type의 peak모양이 사라지고 호화전분이 갖는 결정구조형태인 broad한 V-type으로 나타났다. 분쇄전과 후의 전분을 RVA로 측정한 결과 분쇄 전에는 명확한 최고점도, 최저점도 및 최종 점도를 보였으나 분쇄 후에는 이러한 피크들이 소멸된 형태의 평행한 점도의 양상을 보였다. α-Amylase를 이용하여 소화율을 측정한 결과 분쇄 전 64.8%에 비하여 분쇄 후 79.8%로 15%의 소화율향상이 나타났다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원으로 수행된 연구(R05-2004-000-10390-0)의 일부로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

Donald AM, Waigh PJ, Jenkins MJ, Gidley MD and Smith A. 1997. Internal structure of starch granules revealed by scattering study, In: Starch-Structure and Functionality, Frazier T. (ed.). The Royal Society Chemistry, Cambridge, UK, pp. 172-179

Kang MY, Sung YM and Nam SH. 2000. The fine structure of amylopectin and physicochemical properties of starch granules from endosperm varieties in glutinous rice. J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. **43(1)**: 18-23

Kim HS. and Lee YE. 1996. Physical properties of crosslinked potato starch. Korean J. Food Sci. Technol. **28(3)**: 573-579

Kim JY. and Lee CH. 1998. Crystalline structure of the extrudate of high amylose corn starch. Korean J. Food Sci. Tehcnol. **30(5)**:

1024-1028

Kim YJ, Suzuki T, Hagiwara I and Takai R. 2001a. Enthalpy relaxation and glass-rubber transition of amorphous potato starch formed by ball-milling. Carbohydrate Polymers. **46(1)**: 1-6

Kim YJ, Suzuki Y, Matsui C, Pradistsuwanna R and Takai R. 2001b. Water sorption for amorphous starch and structural relaxation by ball milling. Japan J. Food Engineering. **2(3)**: 121-125

Lim ST. 1997. Modified Starch Using a Food. Bulletin of Food Technology. **10(4)**: 51-67

Liu H. and Ramsden L. 1999. Functional properties and enzymatic digestibility of cationic and cross-linked cationic ae, wx, and normal maize starch. J. Agric. Food Chem. **47(7)**: 2523-2528

Nakamura DT. 1980. Form and structure of starch granues, In: Starch Science Handbook (4th ed). D. T. Nakamura et al.(ed.). Asakura Book Store Co., Japan, pp. 138

Park DJ. 2005. Development of processing technology for physically modified starch as food resources. Research Paper of Ministry of Agriculture and Forestry. GA 0563-05063

Suzuki T, Kim YJ, Ito Y and Takai R. 2002. Change in angle of repose of potato starch during ball-milling. Japan J. Soc. Powder Technol. **39(6)**: 449-453

Yamada T, Tamaki S, Hisamatsu M and Teranishi K. 1997. Molecular change of starch granule with physical treatment of potato starch by ball-milled treatment, in starch-structure and functionality, J. Frazier et al.(ed.). The Royal Society Chemistry. Cambridge, UK. pp. 59-67

Zobel HF. 1988. Starch crystal transformations and their industrial importance. Starch **40(1)**: 1-7

(접수 2008년 1월 7일, 채택 2008년 1월 30일)