

가역적 팽윤력을 갖는 가교된 밀 전분의 물리적 성질

우경수 · 홍주연 · 임승택

고려대학교 생명공학원

Physical Properties of Reversibly Swellable Cross-linked Wheat Starch

Kyung-Soo Woo, Joo-Yeon Hong and Seung-Taik Lim

Graduate school of biotechnology, Korea University, Department of Food Science and Technology

Abstract

Reversibly swellable cross-linked wheat starch has been prepared in granular form from wheat starch by pre-swelling in alkali with salt, cross-linking with a mixture of sodium trimetaphosphate (STMP) and sodium tripolyphosphate (STPP) (99:1, w/w), purifying the product, gelatinizing in hot water (95°C) and drying. The starch has a swelling power of about 11 (g/g), in hot or cold water and maintained the same swelling power after two cycles of heating in hot water and bone-drying in 105°C oven. The pasting property, granular morphology, and particle size distribution of the starch were examined by rapid viscoanalyzer (RVA), scanning electron microscopy (SEM), and particle size analyzer, respectively.

Key words: Reversibly swellable wheat starch, cross-linking, STMP/STPP.

서 론

전분은 반 결정상의 물질로서 X선 회절형태는 세 가지 유형으로 나타나며, 편광현미경으로 관찰시 십자 형태의 편광복굴절을 나타낸다. 전분분산용액은 전분의 호화온도 이상으로 가열할 때 결정성을 상실하며 팽윤되기 시작한다 (French 1984, Zobel *et al.*, 1988). Pregelatinized starch의 경우 무정형이며, 입자성을 갖거나 갖지 않을 수 있다 (BeMiller and Whistler 1996). 입자성을 띠고 찬물에 팽윤되는 전분은 흡습 상태의 전분을 빠르게 이동하는 고온의 증기에 분산시켜 호화시킨 후 다시 건조된 공기에 의해 분산시켜 얻어지거나 또한 전분과 유기 알콜을 혼합하여 slurry로 제조한 후 가압과 고온 조건에서 가열하면 전분이 V-type 결정구조를 갖게 되어 찬물에 팽윤되는 입자성을 갖는 전분을 얻을 수도 있다 (Pitchon *et al.*, 1981, Eastman and Moore 1984, Rajagopalan and Seib 1992, Jane *et al.* 1996). 입자성을 갖지 않는 호화전분의 경우 drum 가열법이나 압출성형(extrusion cooking)

에 의해 얻어진다. drum 가열법은 충밀림(shear) 과정을 거쳐 얇은 판으로 성형되므로 높은 점도(consistency)를 유지하게 된다. 압출 성형은 비교적 낮은 수분함량과 높은 충밀림(shear)에서 공정이 이루어지므로 압출 성형시 전분 분자들이 뭉쳐지거나 입자들의 깨어지는 현상들이 동반되게 된다. Pregelatinized starch의 경우 상온에서 물과 접촉하여 paste를 제조하여 입자성을 유지하는 경우 paste의 점도, 투명도, 표면 윤택도 등이 증가하게 된다 (Harper 1979, Snyder 1984)

현재 농후제로 사용되고 있는 전분의 경우, 일단 가열하여 paste상태로 제조된 후 건조되면 가역적으로 수화되지 않는다. 이는 가열조리와 건조에 의해 전분의 amylose가 전분 paste의 gel화를 일으켜 건조시 수분이 천천히 중심부에서 표면으로 이동하고, 이런 완만 확산 과정 중 분자들은 강하게 결합하게 되고 끓는 물에서도 분산에 대해 저항성을 갖게 되기 때문이다.

이 연구에서는, 입자상으로 무정형이며, 찬 물과 끓는 물에서 가역적으로 팽윤되는 전분이 Woo (1999)의 방법에 따라 (1) 전팽윤(pre-swelling) (2) 가교화(cross-linking) (3) 호화 (gelatinization) (4) 건조(drying)에 의해 제조되었으며 그 물리적 특성이 연구되었다.

재료 및 방법

재료

밀 전분(Midsoil 50)은 Midwest Grain Products Co (Atchison, KS)에서 제공받았으며 sodium trimetaphosphate (STMP)와 sodium tripolyphosphate (STPP)는 Sigma Chemical Co (St. Louis, MO)에서 구입하였다.

가역적 팽윤력을 갖는 전분의 제조

가역적 팽윤력을 갖는 전분은 Woo (1999)의 방법을 응용하여 전분의 전팽윤, 가교화, 호화 및 건조의 과정을 거쳐 제조되었다. 전분 20 g을 sodium sulfate 1 g (5%, w/w, starch basis)과 함께 113 ml의 물과 함께 혼합하여 15% (w/v)의 전분 slurry를 만들고 30 분간 교반 후 1.0 M NaOH 15 ml을 천천히 넣어준 다음 45°C 까지 가온하여 이 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 알카리 팽윤된 전분의 slurry에 STMP/STPP (99:1, w/w) 혼합물을 2.0 g (10%, w/w starch basis)로 첨가하여 45°C에서 6 시간 반응시키고 1.0 M HCl 용액으로 pH 6.0까지 중화시켜 반응을 종료시켰다. 반응이 종료된 전분을 원심분리에 의해 회수하고, 반응되지 않은 무기 인 및 염류는 원심분리, 상등액 제거 및 물 (150 ml)에 의한 재분산 반복 과정을 8회 반복하여 제거하였다. 변성된 전분은 과량의 물과 함께 가열하여 호화 시킨 후 105°C에서 건조하였다.

전분의 일반 특성 분석

수분함량은 AOAC 방법에 의하여 측정하였고, 결합된 인 함량은 Smith와 Caruso의 방법 (1964)에 의하여 측정하였다. 전분의 물에 대한 용해도와 팽윤도는 25°C와 95°C에서 Crosbie (1991)의 방법에 의하여 각각 측정하였다.

X-ray diffraction pattern

X-ray diffractometer (Mac Science Co. MO3XHF22, Japan)에 의하여 결정화도를 40 kV와 30 mA에서 Cu K α 조사로 측정하였다.

Differential Scanning Calorimeter (DSC)에 의한 열적 용융특성

DSC (Seiko Instrument, DSC 6100, Chiba, Japan)에 의해 9 μ g의 시료와 4 배의 증류수를 넣고 밀봉하여 1일 간 방치한 후 20-130°C 사이에서, 10°C/min의 속도로 가열하며 측정하였으며, reference로는 시료가 들어있지 않은 pan을 사용하였다.

Scanning Electron Microscopy (SEM)에 의한 형태 및 표면구조 분석

전분의 광학적 image는 전분 시료를 specimen stub에 얇게 분산하여 뿌린 후 gold-palladium coating 한 후에 SEM (JSEM5410LV System, Japan)에 의한 관찰로 얻어졌으며 accelerating potential은 20 kV였다.

전분의 입자크기 및 조성

전분의 입자크기와 조성은 particle size analyzer (CILAS 1064, france)에 의해 이루어졌다. 전분 시료 0.3 g을 300 ml의 물과 잘 섞어 준 다음 기계적 교반과 ultrasonification (60 S)으로 지속적인 분산상태를 유지하며 25°C에서 particle size distribution 및 mean diameter를 측정하였다.

가열시 전분의 점도변화

Rapid Viscoanalyzer (Newport Scientific Instruments & Engineer, Australia)를 이용하여, 7% 전분 수용액을 25-95°C까지는 3.5°C/min으로 가열한 후, 95°C에서 10 분간 유지시킨 후 5°C까지 4.5°C/min으로 냉각하여 다시 10분간 유지하면서 점도 변화를 측정하였다.

결과 및 고찰

제조된 가역적 팽윤력을 갖는 가교된 밀전분은 잔류 인산함량 약 0.3% (w/w, based on starchdry weight) 로서 (Table 1), STMP/STPP 혼합사용시의 FDA 허용량인 0.4 % 이하 였다 (CFR2000). 25°C와 95°C에서의 팽윤력(swelling power)은 동일하게 약 11 g/g으로 나타났으며 또한 95~105°C에서 반복적인 수화와 건조과정 중 가역적으로 팽윤되어 동일한 팽윤력을 보여 Woo (1999a)와 매우 일치하는 결과를 보였다. DSC 상에서의 melting peak의 부재는 생성된 전

Table 1. Swelling power, solubility and phosphorus content of reversibly swillable cross-linked wheat starch compared with native wheat starch

	Solubility (%)		Swelling power (g/g)		Phosphorus (%)
	25°C	95°C	25°C	95°C	
Native wheat starch	<1	23	2	22	0.06
Reversibly swillable starch					
1st heating/drying ⁽¹⁾	<2	<2	11	11	0.32
2 nd heating/drying ⁽¹⁾	<2	<2	11	11	0.32

⁽¹⁾Starch (5%, w/w) was heated in boiling water for 30 mins and dried in oven (105°C) for 1 day.



Fig. 1. Scanning electron micrographs of native wheat starch (a), gelatinized wheat starch (b), reversibly swellable cross-linked wheat starch (c) ($\times 2000$).

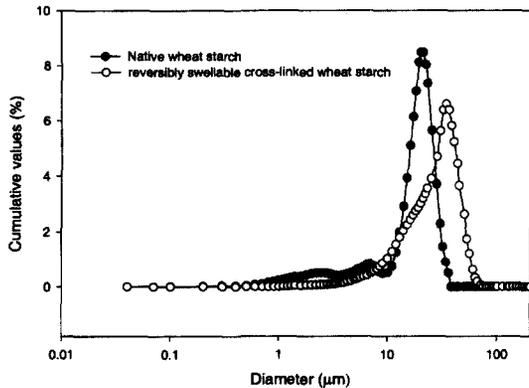


Fig. 2. Particle size distribution in of reversibly swellable cross-linked wheat starch compared with native wheat starch. Starch particles in water (0.1 %, w/v) were continuously dispersed with mechanical stirring and sonification at 25°C. Mean diameter (μm) of native wheat starch and reversibly swellable wheat starch was calculated as 16.73 and 27.18 μm , respectively

분이 무정형 물질임을 시사하며 x-ray에 의한 diffraction peak의 부재에 의해서도 이 사실을 확인 하였다 (결과 제시 않함).

전자현미경에서 관찰된, 천연 밀전분, 호화된 밀 전분, 및 가역적 팽윤력을 갖는 가교화된 밀 전분의 입자형태 및 표면구조가 Fig. 1에서 비교되었다. 호화된 밀 전분의 경우, 끓는 물에서의 가열시 saddle 혹은 rosette 같은 모양을 형성하였으며, 이는 다량의 수용성 물질의 유출 (약 23%, Table 1)로 인한 입자구조의 심한 변형 내지는 상실이 수반된 결과로 생각된다. 가역적 팽윤력을 갖는 가교화된 밀전분은 천연 밀전분과 비교하여 입자크기의 증가와 표면의 주름 구조가 두드러지나 판형(disk-shaped)의 구조는 그대로 유지하고 있었다. 입자의 형태 및 표면 변화는 제조과정 중 alkali 처리에 의한 전팽윤 및 호화와 건조시의 불균일

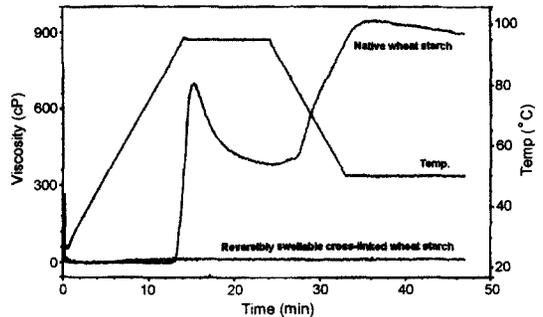


Fig. 3. Pasting viscosity of native and reversibly swellable cross-linked wheat starches.

한 팽창과 수축과정과 관련된 것으로 보이며 입자성의 유지는 가교결합형성에 의한 전분구조의 강화 및 수용성 물질의 유출억제 (< 2%) 효과로 생각된다.

Particle size analyzer로 측정된 가역적 팽윤력을 갖는 밀 전분의 평균 입자크기는 일반 호화되지 않은 전분보다 크게 증가하였으며(Fig. 2), 평균 직경에 의해 계산된 수용액상의 입자 부피는 대략 4배 정도로서 팽윤력에 의해 측정된 비율 (약 5배)과는 다소 차이를 보였다. 이는 팽윤력 측정시 입자들이 gel을 이루지 못하고 분산되어 있어서 팽윤력 측정시에 입자들 사이에 존재하는 자유 공간이나 상등액의 제거시 발생하는 오차에서 기인된 것으로 생각된다.

RVA내에서의 가열시 가역적 팽윤력을 갖는 가교화된 밀전분의 경우 호화 curve 는 관찰되지 않았으며 (Fig 3), 이러한 현상은 가교결합이 1 cross-links/100 AGU (anhydroglucose unit) 이상의 높은 정도로 이루어진 변성 전분에서 Wurzburg (1986)에 의해서 이미 보고된 바 있다. 호화된 전분의 gel 특성은 호화시의 팽윤과 유출된 amylose와 amylopectin에 의해 결정되며 (Eliasson and Bohlin 1982, Ring 1985), gel 형성의 첫 단계는 amylose solution의 gel 형성 농도 이상

에서의 network 형성이다 (Doublrier and Choplin 1989). 그에 반해 amylopectin의 gel화는 높은 농도와 낮은 온도에서 매우 천천히 진행된다(Ring *et al.* 1985). RVA 상에서의 pasting curve의 부재는 amylose와 amylopectin의 가교결합에 의하여 가열시 soluble fraction의 용출이 억제되어 수용액상에서의 gel 형성이 이루어지지 않기 때문에, 전분의 증가된 팽윤(swelling power) 약 11 g/g만으로는 RVA 조건(7%, w/v)에서의 측정할만한 점도 증가가 이루어질 수 없었던 것으로 보이며, 95°C에서의 팽윤력 측정시 수용성 물질의 용출이 거의 없었던 점은 이러한 설명과 일치된다.

요 약

가역적 팽윤력을 갖는 가교화된 전분이 밀 전분을 소재로 알칼리에 의한 전팽윤, STMP/STPP의 혼합물(99:1, w/w)에 의한 가교결합, 호화 및 건조에 의해 제조되었다. 이 전분은 약 11 (g/g) 정도의 팽윤력을 보였고, 반복된 건조와 수화 과정 중 찬물이나 끓는 물에서 가역적인 팽윤성을 유지하였다. DSC 상의 melting 및 x-ray에 의한 diffraction 특성은 무정형의 성질을 보였으며, SEM으로 관찰된 image는 표면에 주름이 있는 확대된 판(disk shape) 모양으로 입자성을 유지하고 있었다. Particle size analyzer에 의한 입자 크기는 대략 3-4배의 증가를 보여, 팽윤력 증가와 유사한 결과를 보였으며 과량의 끓는 물에서의 가열시 수용성 성분의 용출이나 그에 따른 점도 증가는 나타나지 않았다. 가역적 팽윤 전분의 물리적 특성과 그 응용에 대한 계속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

문 헌

- Bemiller, J. N. and R. L. Whistler. 1996. Carbohydrates In: *Food Chemistry*, 3rd ed. O.R. Fennema (ed), Marcel Dekker, Inc.
- Crosbie, G. B. 1991. The relationship between starch swelling properties, paste viscosity, and boiled noodle quality in wheat flours. *J. Cereal Sci.* **13**: 145-150
- CFR (Code of Federal Regulations) 2000. Food starch modified. Title **21**. Chapter 1. Part 172 Sect 172.892. Food additives permitted in food for human consumption. US. Govt. Printing Office, Washington DC.
- Doublrier, J. L. and L. Choplin. 1989. A rheological description of amylose gelation. *Carbohydr. Res.* 193-215
- Eastman J. E. and C. O. Moor. 1984. Cold-water soluble granular starch for gelled food compositions. US patent 4,465,702
- Elliason, A. C. and L. Bohilin. 1982. Rheological properties of concentrated wheat starch gels. *Starch* 34-267
- French, D. 1984. Organization of starch granule. In: *Starch Chemistry and Technology*, R. L. Whistler ed, Academic press, Inc.
- Harper, J. M. 1979. Food extrusion. Chapter 1 In: *Extrusion of food*. I. M. Harper (ed), CRC Press
- Jane, J., S.A.S. Craig, P. A. Seib and R. C. Hosney. 1986. Characterization of granular cold-water soluble starch. *Starch*. 38-258-263
- Pitchon, E, J. D. O'rouke and T. H. Joseph. 1981. Processing for copping or gelatinizing material. *US Patent* **4,280,852**
- Rajagopalan, S. and P. A. Seib. 1992. Granular cold water swellable starches prepared at atmospheric pressure. *Cereal Chem.* **16**: 13-28
- Ring, S. G. 1985. Some studies on starch gelation. *Starch* 37-80
- Ring, S. G., P. Colonna, J. I'Anson, M. Kalichevsky, M. J. Miles, V. J. Morris and P. D. Orford, 1985. The gelation and crystallination of amylopectin *Carbohydr Res.* 162-277
- Smith, R. J. and J. Caruso, 1964. Determination of phosphorus. In: *Methods in Carbohydr. Chem. Vol. 4*: R.L. Whistler, M.L. Wolfrom, J. N. BeMiller and R. Shafizadeh (ed). 42-46
- Snyder, E. M. 1984. Industrial microscopy of starches. In: *Starch Chemistry and Technology* 2nd ed. R.L. Whistler ed. Academic press, Inc.
- Woo, K.S. and P. A. Seib, 1997. Cross-linking of wheat starch and hydroxypropylated wheat starch in alkaline slurry with sodium trimetaphosphate. *Carbohydr. Polym.* **33**: 263-271
- Woo, K. S. 1999. Part II. Preparation of reversibly moderately swellable cross-linked starches resistant to alpha-amylase digestion. In: *Cross-Linked RS₄ Type Resistant Starch: Preparation and Properties*, Ph.D. Dissertation, Kansas State University, Manhattan, KS.
- Wurzburg, O. B. 1986. Cross-linked starches. **Chapter 3** In: *Modified Starches: Properties and Uses*. O.B. Wurzburg (ed). CRC Press. Boca Raton, FL.
- Zobel, H. F., S. N. Young and L. A. Rocca. 1988. Starch gelatinization: An x-ray diffraction study. *Cereal Chem.* 63-553