

천연옥수수전분과 hydroxypropyl화 옥수수전분의 RVA특성에 미치는 가소제의 영향

한윤정 · 김석신

가톨릭대학교 식품영양학과

Influence of Plasticizers on the RVA Properties of Native Corn Starch and Hydroxypropylated Corn Starch

Youn-Jeong Han and Suk-Shin Kim

Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea

Abstract

This work was to study the influence of plasticizers on the RVA properties of native corn starch and hydroxypropylated corn starch. The plasticizer concentrations (glycerol and sorbitol) were 0, 16, 33, 50 and 66% on the basis of starch content. The hydroxypropylated corn starch had DS of 0.17. It had lower pasting temperature but high viscosity than native corn starch. Hydroxypropylated corn starch showed smaller changes in viscosity during setback than native corn starch. The peak viscosity increased but setback and consistency decreased with the increase in plasticizer concentration. The peak viscosity and final viscosity were higher with sorbitol than with glycerol.

Key words: RVA properties, corn starch, hydroxypropylated corn starch, glycerol, sorbitol

서 론

옥수수전분은 전세계적으로 많이 사용되는 저렴한 전분소재로 일반적으로 25%의 amylose와 75%의 amylopectin으로 구성되어 있으며 옥수수전분의 amylose함량은 다른 전분에 비해 높은 편이다(Whistler, 1966; Mark *et al.*, 1964). 옥수수전분의 특징 중 하나로 호화온도를 들 수 있는데 일반적으로 전분의 호화개시온도가 62-77°C정도인데 비해 옥수수전분의 호화개시온도는 이중 가장 높은 온도인 77°C이다. 이러한 경향은 70°C와 80°C에서의 전분의 용해도 비교실험에서 증명되었는데 옥수수전분은 감자전분이나 찹옥수수전분에 비해 용해도가 낮은 것으로 나타났다(Kester and Fennema, 1989; Liroyd and Kirst, 1963; Yook *et al.*, 1991). 이러한

옥수수전분을 가열하여 호화시킨 후 냉각하면 불투명하고 탄력성이 적은 겔이 되는데(Whistler *et al.*, 1984) 이러한 성질을 보완하기 위해 다양한 방법으로 변성시키고 있다(Werzburg, 1986). 변성방법 가운데 hydroxypropylation방법은 저장기간 연장, 냉·해동 안정성, 저온저장 안정성, 찬물에서의 팽윤성, 재수화성 등의 바람직한 성질을 부여하게 된다(Lammers *et al.*, 1992). FDA에서 변성전분으로 지정된 hydroxypropyl화 전분은 식품 농후제로 주로 사용되고 있다(Whistler *et al.*, 1984). Hydroxypropylation법은 여러 가지 방법으로 실행되고 있는데 static mixer reactor를 사용하여 단기간에 높은 치환도를 얻는 방법(Lammers *et al.*, 1992), 질소 gas를 첨가하여 반응 수율을 높이는 방법(Choi *et al.*, 1997), 그리고 일반적으로 사용되는 Wootton 및 Manatsathit (1983)의 방법이 있다. 전분을 hydroxypropylation시키면 내부결합이 약해져 호화온도가 낮아지고 투명하게 되며 응집성이 증가되고 유연성은 향상된다. 이중 특히 호화온도의 감소는 높은 호화온도를 가지는 high amylose corn starch에서 유용

Corresponding author: Suk-Shin Kim, Department of Food Science and Nutrition, The Catholic University of Korea, 43-1 Yokkok 2-dong, Wonmi-gu, Buchon City, Kyonggi-do, 420-742, Korea
Phone: +82-32-340-3316, Fax: +82-32-340-3310
E-mail: kimsukshin@catholic.ac.kr

하게 사용되는데 Bae 등(1998)의 실험에서 변성시킨 high amylose corn starch를 긴 조각형태로 만들어 강도, 신장율, 용해도를 측정하였는데 일반전분의 경우보다 신장율과 용해도가 크게 증가하는 결과를 보이고 있다. 이처럼 물성이 변화되는 정도는 DS값(degree of substitution)에 따라 달라지는데 DS는 anhydroglucose unit당 치환기의 평균수로 계산할 수 있다. 일반적으로 DS값이 클수록 호화온도가 낮아지고 노화시 겔의 탄력성이 커지는 경향을 보여준다. 이렇게 치환도를 계산하는 방법은 hydriodic acid법과 gas chromatography법, NMR법(Stahl and McNaught, 1970), auto analyzer법, spectrophotometer법(Johnson, 1969)이 있고 호화온도로 측정하는 방법(Radley, 1982)이 있다.

전분변성의 방법 외에 전분의 호화에 영향을 줄 수 있는 첨가물이 많이 있는데 그 중 가소제(plasticizer)는 일반적으로 polymer의 사슬사이의 상호작용을 방해해 유연성을 향상시키는 작용을 한다(Kester, 1989). 식품 등급의 가소제로서 glycerol, sorbitol, mannitol, sucrose, propylene glycol과 polyethylene glycol 등의 polyol을 사용하며 그중 glycerol과 sorbitol이 가장 널리 사용되고 있다(송재철과 박현정, 1998).

또한 Rapid Visco Analyzer (RVA)는 전분현탁액의 점성특성을 측정하기 위해 개발된 장비인데 온도나 시간의 설정을 조절할 수 있는 특징이 있다. hydroxypropyl화 옥수수전분에 대한 연구는 일부 보고되어 있으나 가소제 첨가에 따른 RVA 특성 변화는 연구된 바가 거의 없다. 이에 따라 본 연구에서는 천연전분과 변성전분에 두가지 가소제의 첨가량을 달리한 전분액의 물성을 RVA로 측정하여 이때의 물성변화를 비교하였다.

재료 및 방법

실험 재료

실험재료인 옥수수전분과 glycerol은 덕산화학에서 구입하였고 가소제인 sorbitol은 식품첨가물 등급으로 동양제과에서 제공받았다. 그리고 변성전분 제조에 사용된 propylene glycol은 Sigma Chemical에서 구입하여 사용하였다.

변성전분 제조

Hydroxypropylated 옥수수전분은 Wootton 및

Manatsathit (1983)의 방법을 이용하여 제조하였다. 제조된 변성전분의 DS값은 Johnson의 방법(1969)으로 측정하였다. 마개가 달린 1 L 플라스틱 통에 옥수수전분 300 g과 물 426 mL를 넣어 현탁시켜 incubator에 넣고 40°C로 맞추는 다음 Na₂SO₄ 45 g을 천천히 용해시키고나서 1 N NaOH를 이용하여 전분 현탁액의 pH를 11.5로 맞추었다. Propylene oxide를 전분에 대하여 10% 첨가한 후 마개를 닫아 밀폐시키고 40°C로 유지되는 shaking incubator에서 40시간 반응시켰다. 반응액의 pH를 1 N HCl로 5.0으로 맞추는 후 감압으로 탈수하고 1 L의 물에 현탁시키는 과정을 3회 반복하여 충분히 세척하고 탈수시켰다. 얻어진 변성전분을 40°C에서 열풍건조시킨 후 분쇄하여 100 mesh체로 사별하였다. 이때 측정된 값에 factor 0.7763을 곱하여 hydroxypropyl기로 환산한 후 DS값(Jones and Rididick, 1957)을 다음과 같이 계산하였다.

$$DS = \frac{162 \times \frac{\% \text{ hydroxypropyl}}{58}}{100 - \left(\frac{57}{58} \times \% \text{ hydroxypropyl}\right)}$$

RVA 측정

Rapid Visco Analyzer (RVA-3D+, Newport Scientific, Australia)를 이용하여 시료용기에 12%의 전분용액을 넣고 가소제를 전분중량에 대해 0, 16, 33, 50, 66%의 비율로 첨가하여 3.5°C/min의 속도로 25°C부터 95°C까지 가열한 후 95°C에서 10분간 유지시켰다가 50°C까지 냉각시키고 50°C에서 10분간 유지시켜 점도의 변화를 보았다. 이때의 측정 parameter와 정의는 Fig. 1과 같다.

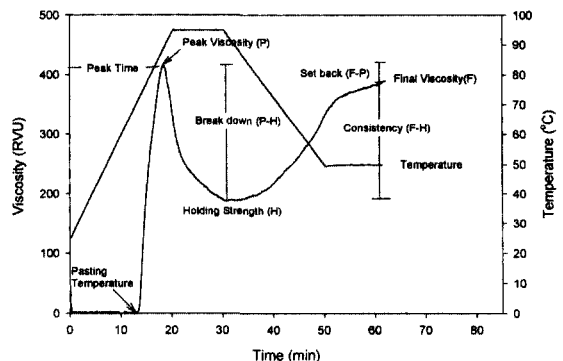


Fig. 1. Typical RVA pasting curve showing various parameters.

결과 및 고찰

가소제 종류별, 함량별 RVA호화곡선의 비교

천연옥수수전분과 hydroxypropyl화 옥수수전분에 glycerol과 sorbitol의 함량비를 달리하여 첨가한 후 RVA 점성을 측정된 결과는 Table 1에 나타내었다. 이 Table 1에서 보여주는 바와 같이 천연전분의 경우 호화개시온도가 69~70°C임을 알 수 있었고 최대점도는 88~89°C부근에 나타났다. 이에 비해 hydroxypropyl화 옥수수전분은 호화개시온도는 52~53°C이며 최대점도는 60°C부근에서 나타나는 것으로 측정되었다. 가소제의 첨가에 따른 변화로는 호화개시온도에서는 첨가량의 함량에 따른 차이를 보이지 않았으나 최대점도는 가소제의 함량이 증가할수록 증가하였으며 50°C로 냉각하여 10분간 유지 시 나타나는 final viscosity(F)는 가소제의 양이 증가할수록 증가하는 경향을 보여주었다. 이때 점도의 증가는 가소제의 OH기에 의한 영향으로 생각되거나 전분의 종류에 따라 반응이 다르게 일어남으로써 전분과 가소제 간의 작용이 나타난다고 보여진다.

최대점도는 전분함량에 따라 변하는 경향이 두드러지게 나타났는데 Haase 등(1995)의 실험에 따르면 감자전분의 경우 전분의 농도에 따라 점도가 급

상승되는 경향을 보이며 전분이 많아질수록 peak에 도달하는 시간은 짧아진다고 하였다.

그러나 이 실험의 경우 전분의 농도를 고정시킨 상태에서 가소제 양에 변화를 주었으므로 최대점도와 final viscosity의 증가는 sorbitol이나 glycerol의 증가에 따라 증가하는 친수성 OH기에 의해 점도가 상승하는 것으로 판단되며 50°C로 냉각시에는 상승된 점도가 그대로 유지되는 것으로 나타났다.

천연 옥수수전분과 hydroxypropyl화 변성 옥수수전분의 호화곡선의 비교

천연전분과 hydroxypropyl화 옥수수전분의 RVA양상을 Fig. 2에서 비교하였다. Hydroxypropyl화 옥수수전분의 DS값은 0.17로 측정되었으며, 변성전분의 호화개시온도는 천연전분보다 6°C정도 낮아지고 최대점도의 값은 약 200 RVU정도 더 큰 것으로 나타났다. hydroxypropylation은 amylose 구조에 영향을 주는 것으로 알려져 있는데 호화온도가 높은 amylose 구조에 hydroxypropyl group이 첨가되었기 때문에 전분사이 결합이 방해되어 구조가 느슨해지므로 호화온도의 저하가 일어나는 것으로 보인다. 변성전분의 최대점도의 값이 천연전분보다 높은 이유도 점성을 높이는 요인인 가지상 구조의 amylo-

Table 1. RVA paste properties of native corn starch and hydroxypropylated corn starch containing plasticizers

Starch	Plasticizer %	Pasting Temp (°C)	Peak Temp (°C)	Peak viscosity (P)	Holding strength (H)	Cool to 50°C (F)	Break down (RVA) (P-H)	Consistency (RVA) (F-H)	Set back (RVA) (F-P)	
Native corn starch	0	69.1	89.5	326	153	319	173	166	-7	
	16	69.9	89.5	349	150	317	199	167	-32	
	Sorbitol	33	69.9	88.0	383	165	340	218	175	-43
		50	69.4	88.9	396	165	347	231	182	-49
	Glycerol	66	70.6	88.4	416	188	386	228	198	-30
		0	69.1	89.5	326	153	319	173	166	-7
	Glycerol	16	69.8	89.0	358	151	321	207	170	-37
		33	69.6	89.6	363	150	316	215	166	-47
	Glycerol	50	69.2	89.6	373	148	310	225	162	-63
		66	69.6	88.6	394	155	316	239	161	-78
Hydroxypropylated corn starch	0	52.1	59.5	518	120	183	398	63	-335	
	16	52.1	59.3	537	131	188	406	57	-349	
	Sorbitol	33	53.6	60.0	558	108	197	449	89	-360
		50	53.4	60.4	566	107	205	459	98	-361
	Glycerol	66	53.8	60.8	581	114	212	467	98	-369
		0	52.1	59.5	518	120	183	398	63	-335
	Glycerol	16	52.7	60.2	525	103	195	422	92	-330
		33	53.3	60.2	557	106	203	451	97	-354
	Glycerol	50	53.6	61.0	562	109	207	453	98	-355
		66	53.6	60.8	570	107	209	463	102	-360

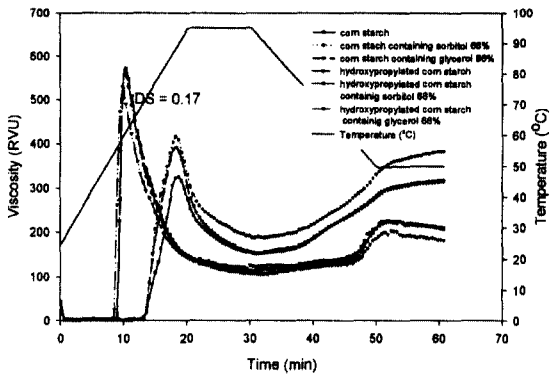


Fig. 2. RVA paste viscosity of native corn starch and hydroxypropylated corn starch containing sorbitol and glycerol of high concentration.

pectin이 아닌 직선상 구조의 amylose에 hydroxypropyl group을 붙여주어 점성을 높여주기 때문이라 생각된다. 이런 경향은 호화개시온도에서 최대점도에 도달하는 점도상승곡선을 보면 알 수 있는데 변

성전분의 경우 점도가 급격한 속도로 상승되는 경향을 보이는 반면 천연전분의 경우에는 좀 더 완만한 속도로 점도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 다른 전분에서도 변성시 호화온도의 감소가 일어나는데, 쌀전분의 경우 Seow 등(1993)의 실험에 의하면 변성도가 DS 0.1인 경우 약 5°C의 호화온도의 감소가 나타난다고 하였으나 여기서 사용된 hydroxypropyl화 옥수수전분 경우(DS값 약 0.17) 30°C 온도 감소가 일어나 hydroxypropyl화의 호화도 감소효과가 큰 것을 알 수 있었다. 95°C 유지시 변성전분의 점도가 천연전분의 점도보다 낮아지는 것은 전단에 따라 파괴되기 쉬운 shear thinning 구조임을 의미하며 냉각 후 점도가 낮은 것은 변성을 위해 가해진 hydroxypropyl group이 전분사이의 재결합을 방해하기 때문에 그만큼 전분의 노화가 억제되는 이유라 생각된다.

가소제와 RVA parameter의 관계

가소제의 함량에 따라 RVA parameter들이 일정

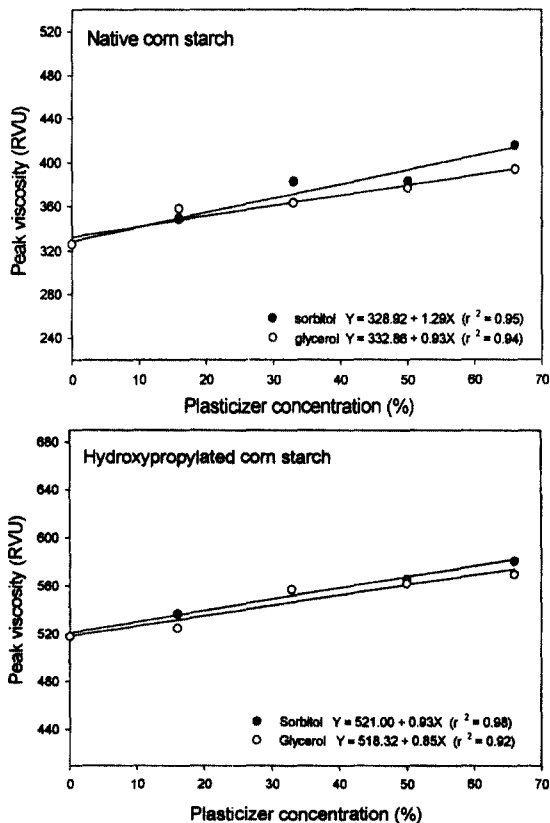


Fig. 3. Peak viscosity of native corn starch and hydroxypropylated corn starch containing plasticizers.

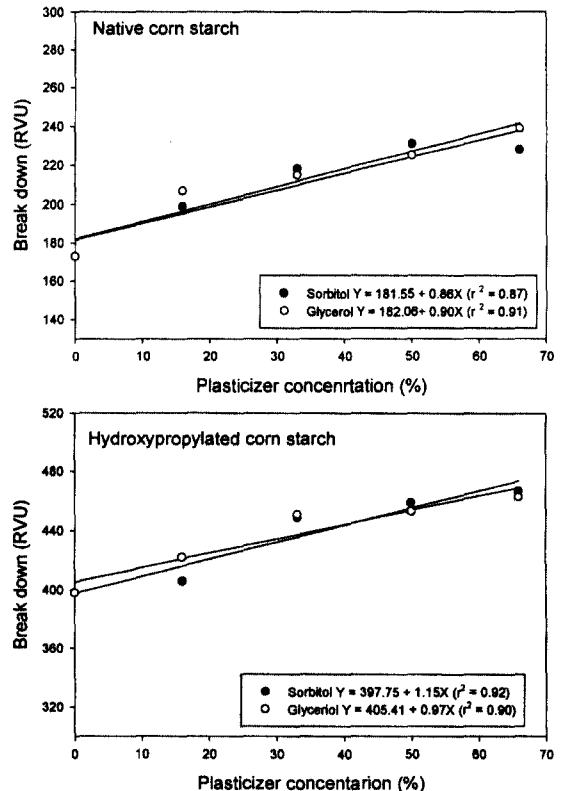


Fig. 4. Break down viscosity of native corn starch and hydroxypropylated corn starch containing plasticizers.

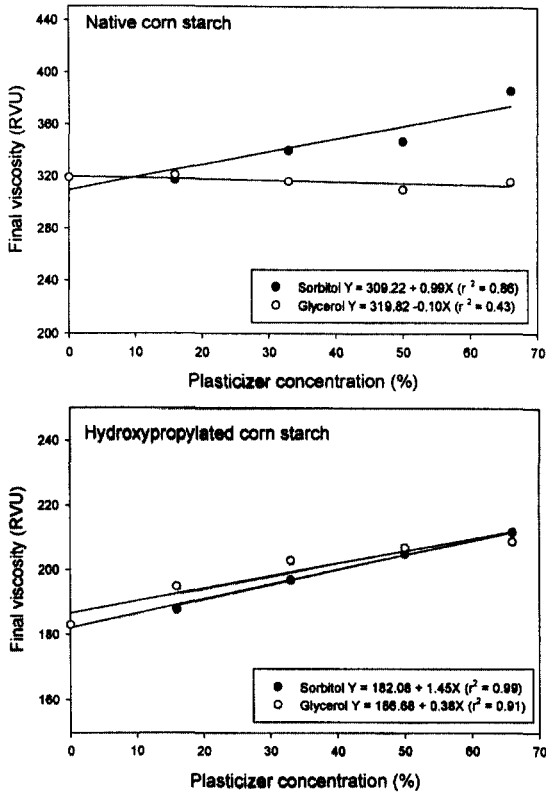


Fig. 5. Final viscosity of native corn starch and hydroxypropylated corn starch containing plasticizers.

한 변화를 보였는데 이것을 Fig. 3~6에 나타내었다. 우선 호화개시온도에서는 두 전분간에 차이를 보였으나 가소제간에는 별다른 차이는 보이지 않았다. RVA parameter 가운데 가장 두드러지는 변화를 나타내는 것이 peak viscosity의 변화로 전분의 종류에 상관없이 가소제 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였고 sorbitol의 첨가시 증가경향이 더 크게 나타났으며 sorbitol의 첨가시 glycerol보다 점도가 크게 나타남을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 앞에서 설명한 바와 같이 가소제의 OH기가 증가되어 점도가 상승하는 효과를 나타내는 것으로 생각된다. Peak viscosity나 breakdown은 전분 paste의 저항성을 알아보기 위해 측정하는 값으로 표현되는데 이 실험의 경우 breakdown의 경우는 가소제간에 큰 차이를 보이지는 않았다. Holding viscosity와 final viscosity의 경우 천연전분에 sorbitol을 첨가하지 않은 경우에는 별다른 유의차를 보이지 않았다. Setback은 전분의 노화성질을 나타내는 것으로 수치를

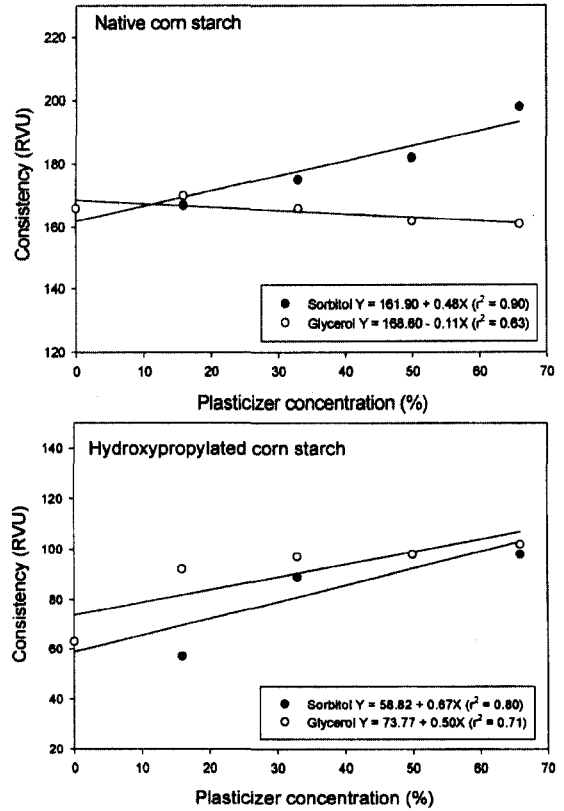


Fig. 6. Consistency of native corn starch and hydroxypropylated corn starch containing plasticizers.

수록 노화도가 증가한다고 볼 수 있는데 가소제의 함량이 높아질수록 수치가 낮아져 노화가 지연되는 효과가 있었고 천연전분의 경우보다 변성전분의 경우 노화지연 효과가 더 커짐을 알 수 있었다.

요 약

본 연구는 천연전분과 hydroxypropyl화 전분에 가소제를 0, 16, 33, 50, 66% 비율로 첨가하여 RVA 점도를 측정하여 전분의 종류와 가소제 종류에 따른 물성의 차이를 알아보고자 하였다. 여기서 사용된 hydroxypropyl화 전분의 DS값은 0.17이었고 RVA측정 시 천연전분에 비해 호화개시온도는 30°C 정도 낮았으며 점도는 높은 것으로 나타났다. 가소제의 함량이 높아질수록 peak viscosity는 증가하였으며 노화도를 나타내는 setback이나 consistency는 감소하였다. 그리고 hydroxypropyl화 전분이 천연전분보다 노화시 점성의 변화가 적은 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 보건의료기술 연구개발사업(HMP-00-B-22000-0139)의 연구비 지원에 의해 수행된 결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

문헌

- 송재철, 박현정 1998. 식품첨가물학. 내하출판사, pp. 283-291.
- Bae, S. O. and Lim, S. T. 1998. Physical properties of extruded strands of hydroxypropylated normal and high-amylose corn starch. *Cereal Chem.* **75**(4): 449-454.
- Choi, Y. J., Lim, S. T. and Im, S. S. 1997. Preparation of hydroxypropylated corn starch at high degrees of substitution in aqueous, alcohol and pasting properties of the starch. *Food and Biotechnology* **6**(2): 182-121.
- Haase, N. V., Mintus, T. and Weipert, D. 1995. Viscosity measurements of potato starch paste with the rapid visco analyzer. *Starch* **47**: 123-126.
- Johnson, D. P. 1969. Spectrophotometric determination of the hydroxypropyl group in starch ether. *Anal Chem.* **41**: 859-560
- Jones, L. R. and Rididick, J. A. 1957. Colorimetric determination of 1,2-propanediol and related compounds. *Anal Chem.* **29**: 1214-1216
- Kester, J. J. and Fennema, O. R. 1989. Edible films and coating A Review. *Food Technol.* **43**(12): 47-59.
- Kester, J. J. and Fennema, O. R. 1989. Edible films and coating: A Review. *Food Technol.* **43**(12): 47-59.
- Lammers, G., Stamhuis, E. J. and Beemackers, A. A. C. M. 1992. Continuous production of hydroxypropyl starch in a static mixer reactor. *Starch* **45**: 227-232
- Lloyd, N. E. and Kirst, L. C. 1963. Some factors affecting the tensile strength of starch films. *Cereal Chem.* **40**: 154-161
- Luallen, T. E. 1985. Starch as a functional ingredient. *Food Technol.* **39**(1): 59-63.
- Mark, A. M., Roth, W. B., Mehltreter, C. L. and Rist, C. E. 1966. Oxygen permeability of amylo maize starch films. *Food Technol.* **20**: 75-77
- Radley, J. A. 1982. Starch Production Technology. Applied Science Publishers. LTD. pp. 498-501.
- Seow, C. C. and Thevamalar, K. 1993. Internal plasticization of granular rice starch by hydroxypropylation, effect on phase transitions associated with gelatinization. *Starch* **45**: 85-88.
- Stahl, H. and McNaught, R. P. A 1970. Rapid nuclear magnetic resonance method for determining hydroxypropyl group modified starch. *Cereal Chem.* **47**: 345-350.
- Whistler, R. L. 1964. Method in Carbohydrate Chemistry. Academic Press. Inc. pp. 3-5.
- Whistler, R. L., Bemiller, J. N. and Paschall, E. F. 1984 Starch chemistry and technology. (2nd Ed). Academic Press, pp. 229-230
- Wootton, M. and Manatsathit, A. 1983. The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydropropyl maize starches. *Starch* **35**: 92-94.
- Wurzburg, O. B. 1986. Modified Starches Properties and Uses. CRC Press. Inc. **15**: 90-95.
- Yook, C., Pek, U. H. and Park, K. H. 1991. Physico-chemical properties of hydroxypropylated corn starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* **23**(2): 175-182.