

변성 감자 전분의 노화와 팽윤력

김지태 · 노완섭

동국대학교 공과대학 식품공학과

초록: 치환도를 달리한 hydroxypropyl화 감자전분과 acetyl화 감자전분을 제조하여 이를 원료로 제조한 starch gel에 대한 냉동 해동 안정성과 냉장저장 안정성에 대한 pH의 영향을 조사하여 각 pH에서의 치환도에 따른 노화도를 비교 검토하였으며, 또한 이들의 팽윤력에 대한 pH 및 온도의 영향을 비교 검토하였다. 노화도는 냉장저장한 gel보다는 냉동 해동을 반복한 gel의 노화도가 더 큰 값을 나타내었으며, pH 4>6>8>10의 순서로 노화도가 감소하였다. 치환도가 커질수록 노화도는 감소하였는데 천연 감자 전분보다는 acetyl화 감자전분이, acetyl화 감자전분보다는 hydroxypropyl화 감자전분의 노화도가 더 적은 값을 나타내었으며, 특히 hydroxypropyl화 감자전분의 경우 pH 10에서 치환도가 클수록 gel의 안정성이 더 우수하였다. 팽윤력은 pH에 의한 영향보다는 온도에 의한 영향력이 더 컸으며, 변성전분의 치환도가 증가할수록 팽윤력이 증가하였고, acetyl화 감자전분보다는 hydroxypropyl화 감자전분이 우수하였다. 또 동일한 온도에서의 팽윤력은 pH 10>2>8>4>6의 순서로 감소하였다 (1992년 7월 20일 접수, 1992년 10월 2일 수리).

변성전분이란 전분을 물리적 또는 화학적으로 처리하여 원래의 상태로 부터 변화시킨 전분으로서 전분을 변성시키면 특정 목적에 적합한 새로운 성질을 부여할 수도 있고 기존의 성질을 개선할 수도 있다.

그 중에서도 변성감자전분은 온화한 맛, 냉동 해동 안정성, 분산성 등이 뛰어나 유아식품, 제과 제빵, 통조림식품, 편의식품, 유제품, 육제품, 인스턴트식품 등에 널리 사용되고 있다.¹⁾

전분사슬에 인산기, 초산기, hydroxyalkyl 등이 붙은 전분 ester 또는 ether 등은 전분의 hydroxyl number를 감소시켜 분자간의 재결합을 억제하여 노화를 방지하고 호화온도를 낮추며 팽윤력과 물결합 능력을 증가시켜주는 특징을 갖게 된다.²⁾ 이 중에서 hydroxyalkyl ether는 노화 억제능력이 뛰어나고 투명도와 film 형성능을 좋게 하는 것으로 알려져 있다.³⁾

본 실험에서는 각각 다른 치환도를 가진 hydroxypropyl화 감자전분과 acetyl화 감자전분을 제조하여 이들의 노화에 미치는 pH의 영향을 천연감자전분과 비교하여 보았으며, 아울러 전분질 식품의 가공중 중요한 변수가 되는 팽윤력에 대한 온도와 pH의 영향을 검토하였기에 그 결과를 보고하는 바이다.

결과 및 고찰

재료

본 실험에 사용한 감자는 우리나라에서 가장 널리 재배하는 품종의 하나인 Superior를 농촌진흥청 대관령 고령지 시험장에서 재배수확한 것을 사용하였으며, 전분의 제조는 이 등⁴⁾의 방법에 따라 감자를 수세 박피, 파쇄하여 32 mesh 체로 걸러낸 후 0.2% NaOH로 처리하고 증류수로 수세하여 200 mesh체로 걸러내고 무수 알코올로 처리하여 진공건조시켜 시료로 하였다.

Hydroxypropyl화 감자전분의 제조

Wootton 등⁵⁾의 방법에 따라 감자전분 100g을 플라스크에 취하고 증류수 120 ml에 NaOH 1.3g, Na₂SO₄ 15g을 가하여 혼합한 후 water bath에서 40 °C로 유지하면서 propylene oxide를 전분량의 0~10%(v/w) 첨가하고 밀폐하여 40 °C shaking incubator에서 24 hr 동안 반응시켜 d-H₂SO₄로 중화한 후 원심분리하였다. 여기서 생긴 starch cake을 1 M-BaCl₂를 indicator로 하여 H₂SO₄가 얼어질 때 까지 수세하여 얻은 hydroxypropyl화 감자전분을 건조시켜 시료로 하였다.

Acetyl화 감자전분의 제조

Hoover 등⁶⁾의 방법에 따라 감자전분 100g에 증류수 400 ml를 가하고 균일한 현탁액을 만들기 위해 25 °C에서 1시간 동안 교반하였다. 1 N-NaOH로 pH 8로 조정 한 후 3% NaOH용액으로 pH 8.0~8.4를 유지하면서 acetic anhydride를 전분량의 0~10%(v/w) 첨가하고 계속 교반하면서 10분간 더 반응시켰다. 반응이 끝난 후 slurry를 0.5 N-HCl로 pH 4.5가 되도록 조절하고 여과하였다. 여과가 끝난 시료에 95% ethanol 300 ml를 가하여 부분적으로 건조시키고 산을 제거하였으며 여기서 얻어진 acetyl화 감자전분을 건조하여 시료로 하였다.

Hydroxypropyl기 및 acetyl기의 정량

Hydroxypropyl기의 정량은 Johnson의 방법⁷⁾에 따라 ninhydrin으로 발색시켜 spectrophotometer를 사용하여 590 nm에서의 흡광도를 측정하였으며, 표준곡선은 propylene glycol을 이용하여 작성하고, 여기서 factor 0.7763를 곱해 hydroxypropyl group으로 환산하였다. 치환도 (degree of substitution : D.S.)는 다음식으로 계산하였다.

$$D.S. = \frac{162 \text{ HP } \%}{580 - 58 \text{ HP } \%}$$

Acetyl기의 정량은 Wurzburg의 방법⁸⁾에 따라 실시하였으며 공실험은 변성시키지 않은 감자전분을 사용하였으며, 다음식에 따라 D.S.를 계산하였다.

$$\text{Acetyl}(\%) = \frac{(ml \text{ blank} - ml \text{ sample}) \times \text{normality of HCl} \times 0.043}{\text{weight of starch(g, dry basis)}} \times 100$$

$$D.S. = \frac{162 \times \% \text{ acetyl}}{4300 - (42 \times \% \text{ acetyl})}$$

변성 감자전분 시료의 조제

시료의 조제는 10% 감자전분액을 water bath에서 가열처리하여 starch gel을 만들어 사용하였으며, 완충액은 pH 4 및 6은 citrate buffer를, pH 8 및 10은 borate buffer를 사용하였다. 호화된 시료는 -15 °C의 냉동고에 넣어 15시간 냉동시키고 다음날 아침에 꺼내 실온에서 15시간 동안 방치시키는 과정을 15회 반복하였다. 이렇게 처리한 시료에 3배량의 99% ethanol을 가하여 신속하게 마쇄하면서 연속적으로 탈수시켜(3회 반복) 1G-2 유리 여과기로 감압여과한 후 acetone으로 2회 탈수 건조시켜 냉동과 해동의 반복 시료로 하였다. 한편 호화시료의 일부는 0~5 °C에서 15일간 저장하여 노화시켜 동일한

방법으로 처리하여 시료로 하였다.

노화도의 측정

이상과 같이 만든 시료를 Toyama 등⁹⁾ 및 Kamoi 등¹⁰⁾의 방법에 따라 glucoamylase로 소화시켜 생성된 glucose 함량을 DNS법으로 측정하였다. 즉, 건조시료 100 mg을 유리균질기에 취하여 증류수 8 ml를 가해 균일한 현탁액을 만들고 그 중 2 ml씩 2개의 시험관에 취하여 현탁액 (A) 및 완전 호화액(B)으로 하였다.

현탁액(A)에는 2 M-acetic buffer(pH 4.8) 1.6 ml와 증류수 0.4 ml를 가하였으며, 완전 호화액(B)에는 10 N-NaOH 0.2 ml를 가하여 실온에서 완전히 용해시킨 후 2 N-acetate 1.6 ml를 첨가하여 전량이 4 ml가 되도록 증류수 0.2 ml를 첨가하였다. 한편 blank액은 현탁액(A)와 동일한 조건으로 하였다.

이렇게 만든 (A) 및 (B)에 glucoamylase 효소액(12 unit/ml)을 1 ml씩 가하고 37 °C에서 1시간 동안 반응시킨 후 100 °C에서 10분간 가열처리하여 효소를 불활성화시켜 효소반응을 종결하고 반응액 0.5 ml를 취하여 증류수로 5배 희석한 희석액 0.5 ml를 취해 DNS법으로 환원당을 정량하여 다음식에 따라 노화도를 측정하였다.

$$\text{호화도}(\%) = \frac{Sh}{Sa} \times 100$$

$$Sh = q - q'$$

$$Sa = p - q'$$

p : 완전 호화액의 흡광도

q : 현탁액의 흡광도

q' : blank의 흡광도

$$\text{노화도} = 100 - \text{호화도}$$

전분의 팽윤력 측정

전분의 팽윤력은 Sathe 등¹¹⁾의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 1%(w/v) 전분용액을 조제하여 각각 10 ml씩 시험관에 취하고 water bath에서 30분간 반응시킨 후 실온에서 냉각시켜 4,000 rpm으로 20분간 원심분리한 상정액을 suction으로 제거하고 무게를 측정하였다. 이렇게 얻은 것에 대하여 증류수를 가하기 전의 전분과 시험관의 무게를 뺀 것을 건물중량에 대한 백분율로 나타내었다. 팽윤력의 측정은 pH 2, 4, 6, 8, 10에서 실시하였으며, pH 2, 4, 6은 citrate buffer를 pH 8, 10은 borate buffer를 사용하였다. 반응온도는 각각 50, 60, 70 80 °C로 하여 3회 반복하고 평균값으로 계산하였다.

결과 및 고찰

치환도

Hydroxypropyl화 감자전분의 propylene oxide 첨가량에 따른 치환도와 acetyl화 감자전분의 acetic anhydride 첨가에 따른 치환도는 Table 1과 같다.

Hoover 등⁶⁾은 변성전분의 치환도는 전분의 amylose 함량에 비례한다고 하였다. 본 실험에서 제조한 hydroxypropyl화 감자전분과 acetyl화 감자전분의 hydroxypro-

pyl기 및 acetyl기를 정량한 결과 표에서 보는 바와 같이 각각 propylene oxide 및 acetic anhydride 첨가량에 따라 치환도가 증가함을 알 수 있었다.

노화도

치환도를 달리한 hydroxypropyl화 감자전분과 acetyl화 감자전분으로 제조한 gel의 냉동 해동 안정성에 대한 pH의 영향을 평가한 결과는 Table 2와 같으며, 냉장저장 안정성에 대한 pH의 영향을 평가한 결과는 Table 3과 같다.

대체적으로 hydroxypropyl화 감자전분 및 acetyl화 감자전분 모두 치환도가 증가할수록 노화도가 감소하였으며, pH에 따라서는 pH 10<8<6<4의 순으로 노화도가 증가하는 경향을 보였으며, 노화속도는 pH 5~7에서 가장 빠르며 높은 pH와 낮은 pH에서는 노화속도가 감소한다는 Swinkles¹²⁾의 보고와 잘 일치하였다. 또한 pH 4에서 노화도가 가장 크게 나타났는데 이는 전분 gel 제조시 낮은 산도에 의해 amylopectin 분획의 일부가 분해되면서 노화에 관여하기 때문인 것으로 사료된다.

한편 hydroxypropyl화 감자전분의 경우 propylene oxide 첨가량이 4%(D.S.=0.029)일 때 gel 안정성이 증

Table 1. Determination of hydroxypropyl and acetyl group in hydroxypropylated and acetylated potato starches

Propylene oxide and acetic anhydride per starch (%)	Degree of substitution	
	Hydroxypropyl	Acetyl
0	0.000	0.000
2	0.023	0.021
4	0.029	0.026
6	0.052	0.047
8	0.077	0.062
10	0.095	0.075

Table 2. Changes in the degree of retrogradation of hydropropylated and acetylated potato starches during freeze-thaw treatment

Degree of substitution	pH	Degree of retrogradation							
		Hydroxypropylated				Acetylated			
		4	6	8	10	4	6	8	10
0		48	46.2	44	40	49.8	48.7	47	45
2		43	40	35.8	32	47	46	45.5	42
4		33	32	27.7	24	45.8	44.9	44.3	41
6		27	25	21	18	44.4	43	40	38
8		23.5	22.8	17	14	39.3	38	37.6	34
10		15.8	14	11.8	10	30	27	25.5	24.8

Table 3. Changes in the degree of retrogradation of hydroxypropylated and acetylated potato starches stored at 0~5°C

Degree of substitution	pH	Degree of retrogradation							
		Hydroxypropylated				Acetylated			
		4	6	8	10	4	6	8	10
0		39	36	35	32	43	38	36.9	34
2		36.3	35.8	34.7	30	40.3	38	35	32.1
4		31	25	21.7	17.9	37.9	37	35.9	32
6		22	19	17.5	14	36.8	35.7	34.8	30.5
8		16.6	14.9	12	8	33.6	33.3	33	30
10		13	7	6.1	3	30.4	29.8	28	25

가하였으며 acetyl화 감자전분의 경우 acetic anhydride 첨가량이 10%(D.S.=0.075)일 때 gel 안전성이 좋아졌다. 이런 결과로 보아 acetylation보다는 hydroxypropylation이 전분의 gel을 안정화하는 능력이 더 우수한 것으로 사료된다. Amylose가 가장 큰 노화 속도를 나타내는 중합도(degree of polymerization; D.P.)는 100~200 unit로 알려져 있으며 감자전분은 곡류 전분보다 노화 속도가 느리며 찰 전분보다는 빠르다고 하는데, 이는 amylose 함량이 비교적 낮고(21%) amylose 분자의 중합도가 크며(D.P.=1,000~6,000) 지방함량이 낮기 때문이다.

일반적으로 전분의 노화현상을 방지하는 방법 중 가장 효과적인 방법으로 알려진 것이 바로 전분에 ester 또는 ether기를 도입하는 것인데, 100 glucose unit당 2~3개의 기능기만 도입해도 linear chain의 재배열을 막는데 효과가 있다. 본 실험에서도 첨가량 2%로부터 노화를 막는데 효과가 있는 것으로 나타났으며 또한 acetyl화 감자전분 보다는 hydroxypropyl화 감자전분이 더 큰 안정성을 나타내었다.

특히 hydroxypropyl화 감자전분의 경우 냉동 해동

안정성과 냉장저장 안정성이 pH 10에서 대단히 우수하였는데 이는 pH의 영향과 hydroxypropyl기에 의한 저해효과가 상승작용을 일으키기 때문인 것으로 사료된다.

팽윤력

천연전분과 변성전분의 팽윤력에 대한 pH 및 온도의 영향을 측정한 결과는 Table 4 및 5와 같다.

팽윤력이 가장 큰 값을 보이는 pH는 각 온도에서 모두 pH 10이었고 그 다음 pH 2, 8, 4, 6의 순서였으며 온도가 증가할수록 팽윤력이 급격하게 증가하였다. 이는 Sathe 등¹¹⁾이 보고한 결과와 일치하는 것으로서 이들의 보고에 따르면 팽윤력의 증가는 pH의 영향보다는 주로 온도에 좌우된다고 하였다. 본 실험에서도 이들의 결과와 비슷한 경향을 나타내었다.

한편 acetyl화 감자전분보다는 hydroxypropyl화 감자전분의 팽윤력이 우수하였으며, 특히 50℃에서의 hydroxypropyl화 감자전분의 팽윤력이 acetyl화 감자전분의 팽윤력보다 치환도가 증가할수록 우수하였는데 이는 hydroxypropyl화 감자전분이 acetyl화 감자전분보다 호화 온도를 낮추는 능력이 우수하기 때문인 것으로 사료된다.

Table 4. Effect of pH on swelling power of hydroxypropylated potato starches and potato starch at each temperature

Degree of substitution	Temp. pH	Swelling power									
		50℃					60℃				
		2	4	6	8	10	2	4	6	8	10
Nature		149	136	159	167	175	530	520	510	590	670
0		197	181	185	191	204	640	610	575	650	793
2		185	172	157	185	199	660	630	600	705	917
4		694	437	380	550	940	1,070	850	800	954	1,390
6		801	465	400	650	1,011	1,150	940	900	1,050	1,502
8		920	732	570	830	1,280	1,310	1,130	1,015	1,334	1,600
10		1,200	1,136	787	1,102	1,470	1,550	1,460	1,100	1,475	1,720

Table 4. Continued

Degree of substitution	Temp. pH	Swelling power									
		70℃					80℃				
		2	4	6	8	10	2	4	6	8	10
Nature		1,030	1,000	883	1,060	1,192	1,410	1,310	1,240	1,355	1,465
0		1,090	1,018	965	1,088	1,270	1,537	1,430	1,370	1,475	1,720
2		1,140	1,030	1,035	1,125	1,373	1,583	1,420	1,400	1,550	1,860
4		1,425	1,300	1,170	1,270	1,645	1,740	1,690	1,560	1,650	2,040
6		1,525	1,355	1,218	1,390	1,700	1,860	1,810	1,653	1,810	2,100
8		1,510	1,440	1,375	1,500	1,850	1,760	1,890	1,750	1,940	2,450
10		1,850	1,770	1,450	1,730	1,985	-	2,050	1,770	2,097	2,828

Table 5. Effect of pH on swelling power of acetylated potato starches at each temperature

Degree of substitution	Swelling power											
	Temp.		50 °C					60 °C				
	pH		2	4	6	8	10	2	4	6	8	10
0		182	165	160	170	185	508	370	250	432	615	
2		173	159	157	163	180	560	415	232	460	623	
4		180	174	170	177	185	627	557	365	682	826	
6		198	192	179	195	205	675	592	565	727	934	
8		250	200	187	220	285	963	754	623	891	1,175	
10		285	240	197	275	320	1,125	1,013	960	1,133	1,425	

Table 5. Continued

Degree of substitution	Swelling power											
	Temp.		70 °C					80 °C				
	pH		2	4	6	8	10	2	4	6	8	10
0		980	902	827	969	1,217	1,341	1,104	1,027	1,247	1,590	
2		1,050	990	907	1,097	1,405	1,503	1,475	1,397	1,507	1,703	
4		1,143	1,027	982	1,197	1,710	1,595	1,420	1,408	1,634	1,850	
6		1,303	1,235	1,103	1,387	1,800	1,745	1,790	1,710	1,825	2,030	
8		1,575	1,407	1,337	1,650	1,850	-	1,910	1,850	1,950	2,145	
10		1,855	1,743	1,642	1,800	2,010	-	2,100	2,050	2,150	2,330	

또한 50 °C 에서 두 종류의 변성전분 모두에서 첨가량 2 %일 때 팽윤력이 감소하였는데 이는 Wootton 등⁵⁾의 보고에서도 확인된 사실로서 치환기에 의해 물결합 위치가 blocking되어 나타나는 현상이라고 하였다. 그 외의 온도에서는 이러한 현상이 나타나지 않았는데 이는 치환에 의해 낮아진 호화온도의 영향으로 blocking현상이 상쇄되기 때문인 것으로 사료된다.

한편 두 종류의 변성전분 모두가 pH 2, 온도 80 °C 의 조건에서 첨가량 8%일 때는 팽윤력이 감소하였고 10%일 때는 측정이 불가능하였는데 이는 낮은 산도에 의해 전분이 분해되기 때문인 것으로 사료된다. 전체적으로도 치환도의 증가에 따라 팽윤력이 증가하였는데 이렇게 치환에 의해 팽윤력이 증가하는 이유는 치환기에 의해 수소결합이 저해를 받아 분자내의 결합이 약해지기 때문이다.

참 고 문 헌

1. Andress, G. L.: Food Processing, AP, New York, p. 59(1983)
2. Fleche, G.: Chemical Modification and Degradation of Starch, Marcel Dekker, New York, p. 74(1985)
3. Galliard, T.: Starch Availability and Utilization, John Wiley, London, p. 11(1987)
4. 이상영, 함승시, 이해익: 강원대학교 논문집, 11 : 125 (1977)
5. Wootton, M. and Manatsathit, A.: Starch/Stärke, 35 : 92(1983)
6. Hoover, R. and Sosulski, F.: Starch/Stärke, 38 : 72 (1986)
7. Johnson, D. P.: Anal. Chem., 41 : 859(1969)
8. Wurzburg, O. B.: Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. 4, AP, New York, p. 286(1964)
9. Toyama, T., Hizukuri, S. and Nikuni, R.: J. of the Tech. Soc. of Starch(Japan), 13 : 69(1966)
10. Kamoi, I., Shinozaki, Matsumoto, S., Tanimura, W. and Obara, T.: Nippon Shokuhin Kogyo Kakkai, 25 : 431(1978)
11. Sathe, S. K., Iyer, V. and Salunkhe, D. K.: J. Food Sci., 46 : 914(1981)
12. Swinkels, J. J. M.: Source of Starch, Marcel Dekker, New York, p. 41(1985)

The retrogradation and swelling power of modified potato starches

Ji-Tae Kim and Wan-Seob Noh (Department of Food Science and Technology, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea)

Abstract : Hydroxypropylated starches and acetylated starches were prepared by reaction of potato starch with propylene oxide and acetic anhydride, respectively and then degree of retrogradation and swelling power were investigated in different pHs and temperature. The extent of retrogradation determined by glucoamylase method during freeze-thaw treatment and storage in low temperature (0~5 °C) showed that modified potato starches were slowly retrograded as the increase of degree of substitution. The order of the retrogradation tendencies in different pHs were pH 4>pH 6>pH 8>pH 10. Retrogradation of hydroxypropylated potato starches were less than that of acetylated potato starches. Swelling power of starches were influenced more by the temperature than by the pH. The order of the swelling power tendencies in different pHs were pH 10>pH 2>pH 8>pH 4>pH 6.