

쌀전분의 분자 및 결정구조가 상전이에 미치는 영향

정두연¹ · 이수진² · 정현정^{1,*}

¹전남대학교 식품영양과학부, ²수성대학교 호텔조리과

Effect of molecular and crystalline structure on phase transition behaviors of rice starches

Duyun Jeong¹, Su-Jin Lee², and Hyun-Jung Chung^{1,*}

¹Division of Food and Nutrition, Chonnam National University

²Department of Hotel Cuisine, Suseong College

Abstract The objective of this study was to determine the molecular/crystalline structures and phase transition properties of starches isolated from six rice cultivars grown in Korea. Apparent amylose content was highest in starch obtained from the *Saemimyeon* cultivar (30.8%) and lowest in that obtained from the *Sheonhyangheukmi* cultivar (20.3%). Starch from the *Saemimyeon* cultivar had a lower proportion of short chains (DP 6-12) and a higher proportion of long chains (DP ≥ 37) than that seen in other rice starches. *Saemimyeon* had relatively higher pasting temperature (86.5°C), gelatinization temperature (72.1°C) and gelatinization enthalpy (14.2 J/g) than these values found for other rice starches. The onset temperature and enthalpy for ice crystallization of rice starch ranged from -27.1~ -20.2°C and 241.1~264.8 J/g, respectively. The ice melting enthalpy measured in excess water (67% water content) of rice starches was 282.4~310.1 J/g. Among the rice starches examined, starch obtained from *Sheonhyangheukmi*, with the lowest amylose content, showed the lowest glass transition temperature (T_g).

Keywords: rice starch, molecular structure, crystalline structure, phase transition

서 론

쌀(*Oryza sativa* L.)은 밀, 옥수수과 함께 세계 3대 작물로서 중요한 곡물 자원 중의 하나이며, 취반의 형태로 주로 소비되고 있다. 국민소득 향상에 따른 소비패턴의 다양화 및 식생활의 서구화로 인해 우리나라에서 쌀의 소비량은 꾸준히 감소하고 있는 추세이다. 연간 1인당 쌀 소비량은 1980년대 120 kg, 2009년 74 kg, 2018년 61 kg으로 급격하게 감소하는 추세를 보이고 있으며 (Lee, 2013), 쌀 생산량 역시 1988년 6,053천톤, 2008년 4,408천톤, 2018년 3,868천톤으로 크게 감소하는 추세를 보이고 있다. 이와 같은 쌀의 소비량 및 생산량 감소에 따라 쌀 소비촉진을 위해 쌀을 활용하여 다양한 쌀 가공식품 개발 및 고부가가치 상품 생산으로 연계하는 방안이 요구되고 있다(Kum, 2008).

쌀 품종의 유전적인 다양성은 쌀의 물리적 특성, 구성 성분, 가공 특성에 영향을 미친다(Wani 등, 2012). 특히 쌀의 주성분인 전분은 이화학적 및 취반 특성 측면에서 쌀 품종의 이용가능성을 결정하는 주요한 요인 중 하나이며(Wani 등, 2013), 전분은 천연 고분자로서 무수 포도당이 α -1,4 결합으로 연결된 직쇄상의 구조를 가지는 아밀로스(amylose)와 α -1,6 결합으로 가지가 많고, 작은

분지 사슬로 이루어진 아밀로펙틴(amylopectin)으로 구성되어 있다.

쌀전분은 점증제, 증량제, 팽창제 등 다양한 용도로 가공식품 산업에 사용되고 있다. 이러한 쌀전분의 기능적 특성들은 주로 전분의 결정구조, 아밀로스과 아밀로펙틴 비율, 아밀로펙틴 구조 등에 의해 영향을 받는다(Jane 등, 1999; Ong와 Blanshard, 1995; Vandeputte 등, 2003). 위와 같은 쌀전분의 다양한 구조 특성 구명은 식품산업에 응용 및 최적화, 소비자들에게 식품 소비를 위한 알맞은 쌀 품종 선택을 위해 매우 중요한 연구이다.

전분은 아밀로스에 기인된 연속적인 무정형 상 내에 부분적으로 아밀로펙틴에 기인된 결정성을 지닌 형태를 가지고 있다. 전분의 결정영역은 용융(melting)현상을 나타내며, 무정형 영역은 유리전이(glass transition) 현상을 나타낸다(Biliaderis 등, 1986). 상전이 현상은 1차 전이와 2차 전이로 나눌 수 있으며, 1차 전이(first-order transition)는 1차 미분이 불연속적이고, 잠열을 나타내는 전이 현상으로 식품의 품질에 큰 변화를 일으키는 melting과 crystallization 현상이 존재한다. 2차 전이(second-order transition)는 열용량(heat capacity)의 불연속적인 변화를 가지는 현상으로 2차 미분이 불연속적이고, 잠열이 존재하지 않기 때문에 유리전이를 2차 전이로 정의하며, 1차 전이 현상과 마찬가지로 식품의 품질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Roos, 1995). 고수분 전분계(전분 겔, 전분 페이스트)에서 급격히 온도를 낮추게 되면 물은 얼음 결정화(ice crystallization) 현상이 일어나게 되며, 온도가 더 내려가면서 더 많은 얼음 결정이 생성되고, 남은 액상은 농도가 높아질 뿐만 아니라 점도 또한 증가하게 된다(Blond와 Simatos, 1998). Franks 등(1977)은 동결 농축된(freeze-concentrated) 용질의 유리전이온도(glass transition temperature)를 T_g 라고 정의하였고,

*Corresponding author: Hyun-Jung Chung, Division of Food and Nutrition, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea
Tel: 82-62-530-1330
Fax: 82-62-530-1339
E-mail: hchung@jnu.ac.kr
Received July 26, 2019; revised August 30, 2019;
accepted August 31, 2019

이는 냉동식품에서 비안정성(instability)의 한계점이 되고 저장기간과 품질면에서 중요한 요소가 된다고 보고하였다(Roos 등, 1996; Simatos와 Blond, 1993). 동결된 수분-전분계에서는 유리전이 및 ice melting과 얼음결정(ice crystallization) 상전이 현상이 함께 나타난다(Roos, 1995).

다양한 쌀전분의 이화학적 특성에 대한 연구는 꾸준히 진행되고 있으나, 국내산 쌀 품종에 따른 전분의 분자 및 결정구조 특성이 상전이 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이고, 주로 전분의 호화 및 노화특성에 대한 연구가 진행되었다. 찹쌀과 맵쌀은 얼음결정 형성온도와 유리전이 온도 및 freezable water 함량이 서로 다르게 나타났는데, 이는 아밀로스 함량에 기인한 것으로 이와 같은 분석결과는 찹쌀과 맵쌀을 이용한 가공식품 품질에 영향을 줄 수 있다고 보고되었다(Sriekao 등, 2016).

따라서 본 연구에서는 가공용도 및 기능성에 따라 개발된 쌀로부터 전분을 분리하여 이화학적, 분자 및 결정 구조가 다양한 상전이에 미치는 영향을 살펴봄으로써 쌀전분 분석 및 평가 지표 활용과 다양한 쌀 산업을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

재료 및 방법

실험 재료

본 실험에서 사용된 6가지 쌀 품종인 호품(Hopum), 한가루(Hangaru), 설갱(Seolgaeng), 다산(Dasan), 새미면(Saemimyeon), 선향흑미(Sheonhyangheukmi)는 농촌진흥청(Jeonju, Korea)에서 제공받았다. 쌀전분은 백미로 도정된 쌀시료로부터 Lim 등(1995)의 알칼리 침지법을 사용하여 분리하였다.

겉보기 아밀로스 함량

전분의 겉보기 아밀로스 함량은 Willams 등(1970)의 방법을 이용하여 측정하였다. 겉보기 아밀로스 함량을 측정하기 위해 표준물질로 potato amylose (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 사용하였으며, 쌀전분 시료(10 mg)에 0.5 N KOH (1 mL) 용액을 첨가하여 호화시킨 후 0.5 N HCl로 중화하였다. 전분용액에 요오드 시약(0.2% I₂+2% KI)를 첨가하고, 30분 방치하여, 625 nm에서 spectrophotometer (Optizen Pop, Mecasys Co., Daejeon, Korea)를 이용하여 흡광도를 측정하였다.

아밀로펙틴의 분지 사슬 길이 분포

아밀로펙틴의 분지 사슬 길이 분포(branch chain length distribution)는 high performance anion exchange chromatography-pulsed amperometric detection (HPAEC-PAD, Dionex ICS-5000, Dionex Co., Sunnyvale, CA, USA)을 이용하여 분석하였다. 쌀전분 시료(10 mg)를 90% DMSO 2 mL에 분산시키고 호화시켜준 후, 분산액의 3배에 해당되는 95% 에탄올을 첨가하여 시료를 침전시켰다. 침전된 시료는 다시 50 mM sodium acetate buffer (pH 3.5)에 분산시키고, debranching enzyme (isoamylase, E-ISAMY-500U, Megazyme International Ltd., Wicklow, Ireland)을 5 µL 첨가하여 37°C에서 20시간 동안 반응시켰다. 반응을 마친 시료는 nylon filter (0.45 µm)를 통해 여과하고, HPAEC-PAD에 10 µL 주입하여 분석하였다. 이동상은 150 mM NaOH와 500 mM sodium acetate/150 mM NaOH을 0.5 mL/min속도 흘려주었고, Dionex CarboPac PA200 칼럼(3×250 mm, Dionex Co.)을 사용하여 분석하였다.

결정구조 특성

쌀전분의 결정구조는 X-선 회절기(X-ray diffractometer, EMPY-REAN, Malvernpanalytical Co., Malvern, UK)를 이용하여, Target: Cu-Kα, filter: Ni, scanning speed: 5°/min, voltage: 40 kV, current: 20 mA, 회절각도(2θ): 4-40° 범위에서 분석하였다. 상대 결정성(relative crystallinity)은 얻어진 X-선 회절곡선으로부터 계산하였다(Nara와 Komiya, 1983).

페이스팅 점도 특성

쌀전분의 페이스팅 점도 특성은 신속점도분석기(rapid visco analyzer, RVA-4D, Newport Scientific Ltd., Warriwood, Australia)를 이용하여 분석하였다. 분석조건은 7% (w/v) 전분용액을 50°C에서 1분간 정치한 후, 95°C까지 6°C/min 속도로 가열하였고, 95°C에서 5분간 유지하였다. 이 후, 50°C까지 6°C/min 속도로 냉각하고, 50°C에서 2분간 유지하면서 점도 특성을 관찰하였다. 페이스팅 점도 특성은 페이스팅온도(pasting temperature), 최고점도(peak viscosity), 강하점도(breakdown), 치반점도(setback), 최종점도(final viscosity)를 측정하였다.

상전이 특성

쌀전분의 상전이(호화, 유리전이, ice crystallization, ice melting) 특성은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC 4000, PerkinElmer Inc., Waltham, MA, USA)를 이용하여 분석하였으며, 스테인레스 팬(stainless pan)에 쌀전분과 증류수의 비율이 1:2가 되도록 시료를 넣고, 밀봉하여 수분평형을 위해 상온에서 2시간 동안 정치시켰다. 분석 조건은 5°C에서 1분간 정치한 후 5-150°C까지 5°C/min 속도로 가열하여 얻은 thermogram으로 호화 특성을 분석하였고, -50°C까지 10°C/min 속도로 냉각하여 ice crystallization 특성을 분석하고, 다시 50°C까지 5°C/min 속도로 재가열하여 유리전이와 ice melting 특성을 분석하였다.

통계분석

모든 실험은 최소 3회 이상을 실시하여 평균과 표준편차로 나타냈고, 통계분석은 SPSS (version 12.0, SPSS Institute Inc., Chicago, IL., USA)를 이용하여, 분석별 3회 이상 반복 측정된 결과 값에 대해 분산분석(ANOVA)을 시행하였고, 시료간의 유의성 검정은 Duncan의 다중비교(Duncan's multiple range test)로 95% 신뢰수준에서 실시하였다.

결과 및 고찰

겉보기 아밀로스 함량

6가지 쌀품종 내 전분의 아밀로스 함량은 Table 1에 나타났다. 호품, 한가루, 설갱, 다산, 선향흑미의 겉보기 아밀로스 함량은 각각 21.4, 24.8, 21.9, 22.5, 20.3% 이었으며, 이는 중간 아밀로스 함량을 가지는 쌀로 분류된다. 일반적으로 쌀전분의 아밀로스 함량에 따라 2% 이하는 waxy 타입, 7-20%는 저아밀로스, 20-25%는 중간 아밀로스와 25% 이상은 고아밀로스 쌀로 분류된다(Bao 등, 2006; Wani 등, 2012). 본 연구에서 다른 품종에 비해 30.4%의 높은 아밀로스 함량을 나타낸 새미면은 2014년에 통일형 벼로 개발된 품종으로 아밀로스 함량이 26% 이상으로 높아 쌀면 가공용에 적합하다고 보고하였다(Bae 등, 2018). Tukomane와 Varavinit(2008)은 아밀로스 함량은 전분의 호화 및 노화, 점도, 레올로지, 겔 특성 등에 영향을 미친다고 보고하였다.

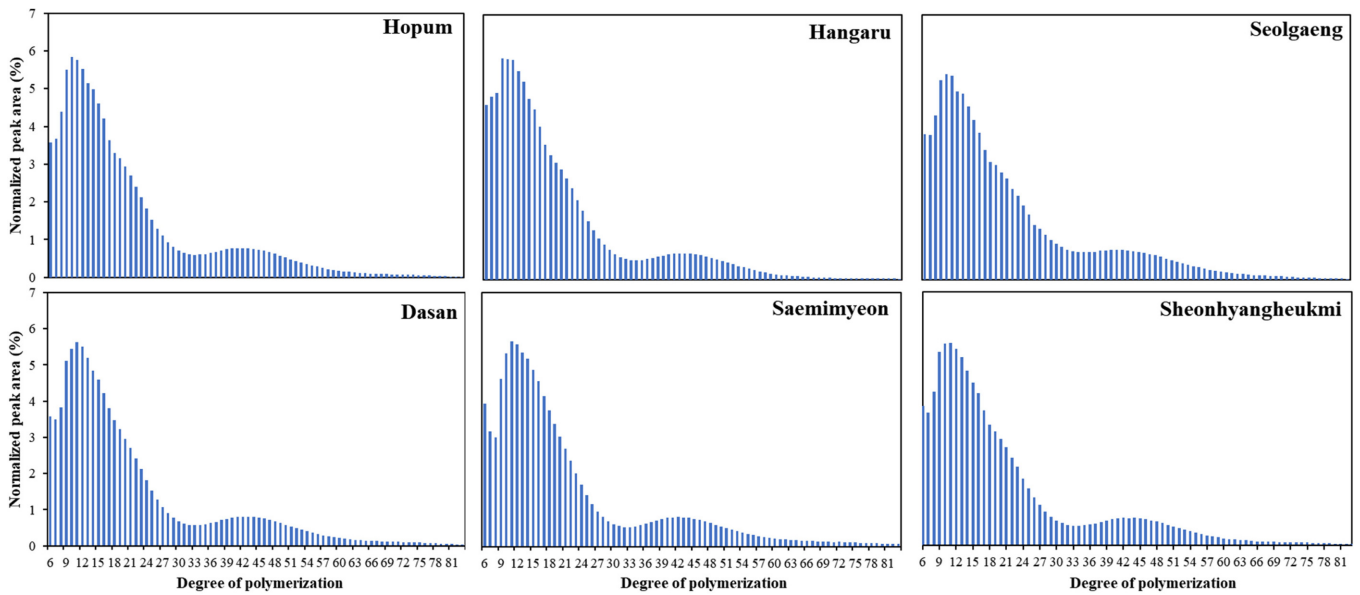


Fig. 1. HPAEC-PAD normalized chromatogram of rice starches.

Table 1. Amylose content and amylopectin structural properties of rice starches

Rice starch	Amylose content (%)	Average chain length of amylopectin	Amylopectin chain length distribution (%)			
			DP 6-12	DP 13-24	DP 25-36	DP ≥37
Hopum	21.4±0.6 ^{ce}	20.9±0.6 ^a	33.7±0.0 ^{bc}	40.9±0.0 ^b	9.9±0.0 ^{ab}	15.5±0.0 ^a
Hangaru	24.8±0.9 ^b	19.9±0.8 ^a	37.1±0.0 ^a	39.7±0.0 ^b	9.4±0.0 ^b	13.8±0.0 ^a
Seolgaeng	21.9±0.8 ^{ce}	20.5±0.8 ^a	34.5±0.0 ^b	39.8±0.0 ^b	11.2±0.0 ^a	14.5±0.0 ^a
Dasan	22.5±0.9 ^c	21.2±0.1 ^a	32.9±0.0 ^{bc}	41.1±0.0 ^b	9.7±0.0 ^{ab}	16.3±0.0 ^a
Saemimyeon	30.8±0.3 ^a	21.1±0.4 ^a	31.6±0.0 ^c	43.4±0.0 ^a	9.1±0.0 ^b	15.9±0.0 ^a
Sheonhyangheukmi	20.3±0.4 ^d	20.8±0.1 ^a	34.1±0.0 ^b	40.9±0.0 ^b	9.8±0.0 ^{ab}	15.3±0.0 ^a

DP, degree of polymerization.

Different superscripted letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$).

분자 구조적 특성

쌀전분의 아밀로펙틴 분지 사슬 길이 분포 분석은 HPAEC-PAD 를 이용하였으며, 얻어진 크로마토그램은 Fig. 1에 나타냈고, 이로부터 얻은 아밀로펙틴 평균 분지 사슬 길이(average chain length) 및 아밀로펙틴 분지 사슬 길이 분포 결과는 Table 1에 나타났다. 본 연구에 사용된 쌀전분은 DP≤83까지 아밀로펙틴 분지 사슬 길이 분포를 나타냈으며, 짧은 분지 사슬인 DP 6-33과 긴 분지 사슬인 DP 34-83 두 부분으로 관찰할 수 있었다(Fig. 1). 짧은 분지 사슬부분은 DP 11 또는 DP 12와 긴 분지 사슬부분은 DP 43에서 가장 높은 peak를 확인하였으며, 한가루, 설갱, 호품, 선향흑미는 DP 20에서 다산과 새미면에 비해 뚜렷한 shoulder를 나타냈다. 또한 한가루와 호품은 DP 11에서 상대적으로 다른 품종에 비해 높은 peak를 형성하였다. Hanashiro 등(1996)은 아밀로펙틴 분지 사슬 길이 분포를 중합도(DP, degree of polymerization)에 따라 A사슬(DP 6-12), B1 사슬(DP 13-24), B2 사슬(DP 25-36), B3+ 사슬(DP≥37)로 분류하였다. 6가지 쌀전분의 아밀로펙틴 평균 분지 사슬 길이는 19.9 (한가루)-21.2 (다산) 범위를 나타냈으며, You 등(2015)은 일반 메벼 6 품종에 대해 21.1-23.9 값과 You 등(2014)은 찰벼 6품종에 대해 21.9-24.3 값을 나타낸다고 보고하였다. 한가루의 DP 6-12 (A chain)에서 분지 사슬 길이 분포 비율(37.1%)은 다른 품종에 비해 다소 높았으며, B1, B2, B3+분지 사슬 길이 분포 비율은 비교적 작은 비율을 차지했다. 이와

반대로 새미면의 DP 6-12 (A chain) 분지 사슬 길이 분포 비율은 다른 품종에 비해 매우 낮은 함량을 나타냈으며, 다산의 DP ≥37 (B3+)분지 사슬 길이 분포 비율은 가장 높게 나타나 아밀로펙틴의 긴 사슬을 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다. 쌀 품종에 대한 전분 분자 구조 결과를 통해 아밀로펙틴 구조가 품종에 따라 다르다는 것을 확인하였고, 이와 같은 결과는 전분의 이화학적 및 상전이 특성에도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

결정 구조적 특성

X-선 회절기를 이용하여 쌀전분의 X-선 회절패턴을 Fig. 2에 나타냈고, 이를 통해 얻어진 무정형 영역과 결정성 영역 면적을 이용하여 계산한 상대 결정성값을 Table 2에 나타냈다. 쌀전분은 15°, 17°, 18°, 23°에서 뚜렷하게 강한 피크를 나타냈으며, 이와 같은 회절 양상은 일반적인 쌀전분에서 관찰되는 전형적인 A타입 결정 패턴을 보였다. 쌀전분들의 회절패턴은 비슷하였으나, 서로 다른 상대 결정성을 나타냈다. 상대 결정성은 호품이 39.2%로 가장 높았으며, 다산 품종이 35.1%로 가장 낮았다. 멍쌀전분의 상대 결정성은 37-40% 수준으로 보고되었으며, 본 연구의 결과와 유사하였다(Iturriaga 등, 2004). 아밀로펙틴은 일반적으로 짧은 사슬과 함께 전분입자의 결정성에 직접적인 영향을 주며, 반면에 아밀로스는 결정구조를 약화시키는 것으로 알려져 있다(Cheetham 와 Tao, 1998). 또한 상대 결정성은 아밀로스 함량과 음의 상관

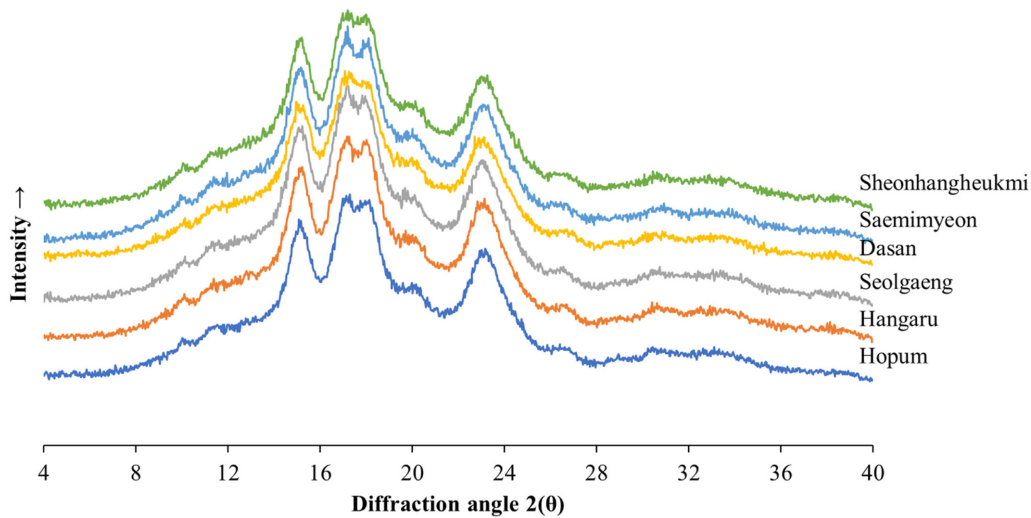


Fig. 2. XRD diffractograms of rice starches.

Table 2. Relative crystallinity and pasting properties of rice starches

Rice starch	Relative crystallinity (%)	Pasting temperature (°C)	Peak viscosity (cP)	Breakdown (cP)	Setback (cP)	Final viscosity (cP)
Hopum	39.2±0.4a	84.0±0.6c	1185±18cd	547±5bc	880±18bc	1518±30cd
Hangaru	37.1±0.9b	91.3±0.3a	1250±5bc	504±9c	666±2d	1412±12d
Seolgaeng	36.7±0.6bc	78.7±0.0e	1184±10d	615±1b	875±24c	1444±16d
Dasan	35.1±0.8c	79.5±0.6d	1335±50a	750±51a	1098±97b	1682±96bc
Saemimyeon	37.5±0.3ab	86.5±0.3b	1063±21e	114±3e	1493±136a	2442±112a
Sheonhyangheukmi	35.8±0.9bc	81.9±0.0c	1311±14ab	391±16d	776±18cd	1709±13b

Different superscripted letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$)

관계를 나타낸다고 보고하였다(Chung 등, 2011). 그러나 본 연구에서 아밀로스 함량과 상대적 결정성에 대한 뚜렷한 상관성을 나타내지 않았다. 아밀로스 함량이 높은 새미면(30.8%)은 상대적으로 높은 결정성(37.5%)을 나타냈는데, 이는 짧은 사슬을 나타내는 DP 6-12가 가장 낮고, DP 13-24의 비율이 가장 높아 많은 양의 double helix을 형성하기 때문으로 생각된다.

페이스팅 점도 특성

쌀전분의 페이스팅 점도 특성은 RVA를 통해 분석하여 얻어진 결과는 Fig. 3과 같았고, 이로부터 얻은 점도 parameter 값은 Table 2에 나타났다. 쌀전분들의 호화개시온도, 최고점도, 강하점도, 치반점도, 최종점도는 78.7-93.9°C, 800-1335 cP, 114-750 cP, 666-1493 cP, 1228-2442 cP를 각각 나타냈다. 전분의 페이스팅 점도 특성은 일반적으로 아밀로스 함량, 아밀로펙틴 분자구조 및 분자량에 의해 영향을 받는다. Jane 등(1999)은 높은 아밀로스 함량과 긴 아밀로펙틴 가지 사슬은 페이스팅 온도를 상승시킨다고 보고하였다. 또한 Tester와 Morrison(1990)은 전분 내 아밀로스-지질 복합체는 전분입자의 팽윤을 억제하여 높은 페이스팅 온도를 나타낸다고 보고하였으며, Reddy 등(1994)은 전분의 아밀로스 함량이 높을수록 최고점도 및 강하점도가 감소한다고 보고하였다. 상대적으로 다른 품종에 비해 아밀로스 함량이 높은 새미면은 비교적 높은 페이스팅 온도와 낮은 최고점도 및 강하점도를 보였지만, 선향흑미는 가장 낮은 아밀로스 함량을 보였음에도 불구하고 높은 페이스팅 온도, 낮은 최고점도 및 치반점도를 나타냈다. Chung 등(2011)은 아밀로펙틴의 짧은 A사슬 함량이 높을수록 낮은 페이스팅 온도 및 최고점도를 나타낸다고 보고하였다. 설계은

다른 품종에 비해 높은 DP 6-12 사슬 함량을 나타내어 낮은 페이스팅 온도 및 최고점도를 보였으나, DP 6-12 사슬 함량이 가장 많은 한가루는 상대적으로 높은 페이스팅 온도 및 최고점도를 나타내었다. Raina 등(2007)과 Han과 Hamaker(2000)는 아밀로스 함량의 적은 차이는 페이스팅 온도 특성에 크게 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 본 연구에서의 품종간의 아밀로스 함량의 차이가 적기에 페이스팅 온도와 높은 상관성을 나타내지 않은 것으로 생각된다.

상전이 특성

쌀전분의 1차 상전이인 호화, 얼음결정, ice melting, 2차 상전이인 유리전이온도(T_g)는 thermogram을 통하여 분석한 결과를 Table 3에 나타났다. 쌀전분의 freezable water 함량을 측정하기 위해 ice crystallization과 ice melting의 엔탈피를 수분함량으로 보정하여 구하였으며, 증류수를 대조군으로 사용하였다. 쌀전분의 호화 개시온도(onset gelatinization temperature, T_o), 최고온도(peak gelatinization temperature, T_p), 종결온도(conclusion gelatinization temperature, T_c)는 58.8-65.9, 64.1-72.1, 72.3-78.8°C로 각각 나타났다. 한가루는 다른 쌀전분에 비해 낮은 호화온도를 나타냈으며, 반면에 새미면은 가장 높은 호화온도를 보였다. 한가루는 상대적으로 다른 쌀전분들보다 아밀로펙틴의 짧은 사슬(DP 6-12)함량 비율이 높고 평균 사슬 길이는 낮았으며, 반대로 새미면은 짧은 사슬 함량 비율이 낮고, 긴 사슬 함량은 높았으며 평균 사슬 길이는 높았다. Park 등(2007)은 호화온도는 아밀로펙틴의 긴 사슬과 높은 상관관계를 나타내고, 직쇄상인 아밀로스는 사슬이 엉킴으로써 전분입자의 무정형 영역에서 수화현상을 제한시켜 팽윤

Table 3. Phase transition characteristics of rice starches

Rice starch	Gelatinization (1st heating scan)				Ice crystallization (2nd cooling scan)		Ice melting (3rd reheating scan)		T _g ' (°C)
	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	ΔH (J/g)	T _o (°C)	ΔH (J/g)	
Water	-				-23.3±0.1bc	284.6±6.9d	0.9±0.1a	347.2±6.8a	-
Hopum	59.3±0.1d	65.7±0.1e	74.1±0.0b	11.5±0.2b	-27.1±0.2d	241.1±0.5a	-0.2±0.0b	292.1±3.1cd	-4.0±0.0bc
Hangaru	58.8±0.0e	64.1±0.0c	72.3±0.0f	13.4±0.4ab	-23.3±0.1bc	254.0±6.3b	-0.3±0.1b	303.5±6.0bc	-4.0±0.1bc
Seolgaeng	61.6±0.1c	66.9±0.4b	75.6±0.1e	14.1±1.1ab	-20.2±0.6a	264.8±1.6c	-0.2±0.3b	296.7±0.4c	-3.3±0.3a
Dasan	62.1±0.3b	68.3±0.2d	76.9±0.2a	12.5±0.4ab	-25.2±0.4cd	245.3±3.0ab	-0.1±0.1b	299.8±2.1bc	-3.7±0.4ab
Saemimyeon	65.9±0.0a	72.1±0.3a	78.8±0.4c	14.2±1.7a	-24.5±0.3c	246.9±1.8ab	-0.3±0.1b	282.4±6.4d	-3.8±0.1bc
Sheonhyangheukmi	61.9±0.1bc	67.9±0.1b	76.1±0.3d	14.6±1.0a	-21.2±0.4ab	264.7±3.1c	-0.4±0.1b	310.1±5.8b	-4.6±0.4c

T_o, onset temperature; T_p, peak temperature; T_c, conclusion temperature; ΔH, gelatinization enthalpy; T_g', glass transition temperature. Different superscripted letters in the same column indicate significant differences ($p < 0.05$)

과 호화현상을 방해한다고 보고하였다. 또한 DP 6-12 사슬 함량은 호화온도와 음의 상관관계를 갖고 있으며, 이는 전분의 결정형 영역내에 아밀로펙틴 긴 사슬 함량이 적어 이중나선 구조의 안정성이 감소되기 때문에 낮은 호화온도를 보이는 것으로 보고되었다(Gidley와 Bulpin, 1987). 쌀전분의 호화 엔탈피는 11.5-14.6 J/g의 범위를 나타냈으며, 호품의 호화 엔탈피는 상대적으로 다른 쌀전분에 비해 유의적으로 낮았고, 아밀로스 함량이 가장 낮은 선향흑미는 가장 높은 호화 엔탈피를 나타냈다. 호화 엔탈피는 전분의 결정성 내에 존재하는 이중나선 구조를 붕괴하는데 필요한 에너지를 측정하는 지표로 결정성과 양의 상관성이 있으며, 이는 전분의 아밀로펙틴 함량이 높을수록 높은 결정성을 갖는 것으로 알려져 있다(Cheetham와 Tao, 1998).

쌀전분을 호화 시킨 후 10°C/min 속도로 -50°C까지 냉각시켰을 때, -21.2~-27.1°C 근처에서 발열피크가 관찰되었는데 이는 냉각하는 과정 중 얼음결정이 생성되기 때문이다. 설갱과 선향흑미는 물보다 높은 온도에서 얼음결정이 생성되었고, 나머지 쌀전분은 물보다 낮은 온도에서 얼음결정을 형성하였다. 설갱은 -20.2°C로 높은 온도에서 얼음결정이 생성되었으며, 호품은 -27.1°C로 가장 낮은 온도에서 얼음결정을 생성하였다. 쌀전분의 freezable water 함량(ΔH)은 물보다 낮았으며 얼음결정 개시온도가 가장 낮은 호품이 241.1 J/g로 가장 낮았고, 개시온도가 높은 선향흑미의 경우 264.7 J/g로 상대적으로 높게 관찰되었다. 또한 아밀로스 함량이 가장 높은 새미면이 비교적 낮은 freezable water을 함유하고 있어 아밀로스 함량은 얼음결정 생성과 연관성이 높은 것을 본 연구에서 확인할 수 있었다.

쌀전분을 -50°C까지 냉각시킨 후, 50°C까지 5°C/min 속도로 가열하면 -0.4~-0.9°C 사이에서 흡열 피크를 형성하는데 이는 ice melting에 기인한 것으로, 모든 쌀전분의 ice melting 현상은 물보다 낮은 온도에서 나타났다. 쌀전분의 ice melting은 -0.4~-0.2°C로 선향흑미가 가장 낮았고 다산이 가장 높았으나 품종에 따라 유의적인 차이를 나타내지는 않았다. Ice melting의 freezable water 함량은 아밀로스 함량이 가장 높은 새미면이 282.4 J/g으로 상대적으로 낮았고, 아밀로스 함량이 낮은 선향흑미는 310.1 J/g로 상대적으로 높은 값을 나타냈다. 위 결과를 통해 아밀로스 함량은 ice crystallization 결과와 마찬가지로 ice melting의 freezable water를 감소시키는 것을 확인할 수 있었다.

쌀전분을 동결시킨 후 해동하는 과정 중 동결 농축된 용질의 유리전이에 기인한 유리전이온도(T_g)는 -4.6~-3.3°C에서 관찰되었으며, 선향흑미가 가장 낮은 -4.6°C, 설갱이 가장 높은 -3.3°C에서 T_g'을 각각 관찰할 수 있었다. Oh 등(2017)은 T_g'은 ice

melting 엔탈피와 음의 상관관계를 가지며, 이는 자유수가 결정형 영역으로 이동하면서 freezable water가 감소되기 때문으로 보고하였다. 이는 본 연구에서도 T_g'이 가장 낮은 선향흑미가 가장 높은 ice melting 엔탈피를 보였고, 반대로 T_g'이 높은 설갱과 새미면은 비교적 낮은 ice melting 엔탈피를 나타냈다. 본 연구를 통하여 다양한 상전이 특성은 분자 및 결정구조와 높은 연관성을 보였으며, 특히 아밀로스 함량이 상전이에 큰 영향을 준 것으로 생각된다.

요 약

본 연구에서는 국내에서 육종된 쌀품종의 전분에 대한 분자 및 결정구조를 밝히고 이와 같은 결과들이 상전이 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 새미면 전분은 아밀로스 함량이 가장 높았으며, 다른 쌀전분에 비해 상대적으로 아밀로펙틴의 짧은 사슬(DP 6-12)과 평균사슬길이, 치반점도와 최종점도, 호화온도와 엔탈피, 2차 상전이인 T_g'이 유의적으로 높았으며, 반대로 최고점도와 강하점도, ice melting 온도와 엔탈피가 유의적으로 낮았다. 아밀로스 함량이 가장 낮은 선향흑미는 다른 전분에 비해 유의적으로 높은 ice melting 엔탈피를 나타냈고 T_g'이 높았다. 결과적으로 쌀전분의 상전이 특성은 분자 및 결정 구조에 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 2017 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2017RID1A1B03 034146)이며 이에 감사드립니다.

References

- Bae HK, Hwang JD, Seo JH, Kim SY. Optimal transplanting time for 'Saemimyeon' production in Youngnam province. Korean J. Crop. Sci. 63: 205-209 (2018)
- Bao JS, Shen SQ, Sun M, Corke H. Analysis of genotypic diversity in the starch physicochemical properties of nonwaxy rice: Apparent amylose content, pasting viscosity and gel texture. Starch-Stärke 58: 259-267 (2006)
- Biliaderis CG, Page CM, Maurice TJ, Juliano BO. Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch. J. Agr. Food Chem. 34: 6-14 (1986)
- Blond G, Simatos D. Optimized thermal treatments to obtain reproducible DSC thermograms with sucrose+dextran frozen solutions.

- Food Hydrocolloid. 12: 133-139 (1998)
- Cheetham NWH, Tao L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohydr. Polym.* 36: 277-284 (1998)
- Chung HJ, Liu Q, Lee L, Wei D. Relationship between the structure, physicochemical properties and in vitro digestibility of rice starches with different amylose contents. *Food Hydrocolloid.* 25: 968-975 (2011)
- Franks F, Asquith MH, Hammod CC, Skaer HB, Echlin P. Polymeric cryoprotectants in the preservation of biological ultrastructure. I. Low temperature states of aqueous solutions of hydrophilic polymers. *J. Microsc.* 110: 223-238 (1977)
- Gidley MJ, Bulpin PV. Crystallization of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch: minimum chain-length requirement for the formation of double helices. *Carbohydr. Polym.* 13: 291-300 (1987)
- Han XY, Hamaker BR. Functional and micro-structural aspects of soluble corn starch in pastes and gel. *Starch-Stärke* 52: 76-80 (2000)
- Hanashiro I, Abe J, Hizukuri S. A periodic distribution of the chain length of amylopectin as revealed by high-performance anion-exchange chromatography. *Carbohydr. Res.* 283: 151-159 (1996)
- Iturriaga L, Lopez B, Anon M. Thermal and physicochemical characterization of seven argentine rice flours and starches. *Food Res. Int.* 37: 439-447 (2004)
- Jane J, Chen YY, Lee LF, McPherson AE, Wong KS, Radosavljevic M, Kasemsuwan T. Effect of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chem.* 76: 629-637 (1999)
- Kum JS. Blooming of rice processing industry. *Food Ind. Nutr.* 13: 9-14 (2008)
- Lee NY. Starch and quality characteristics of Korean rice cultivar with waxy and non-waxy type. *Korea J. Crop Sci.* 58: 226-231 (2013)
- Lim ST, Lee JH, Shin DH, Lim HS. Comparison of protein extraction solutions for rice starch isolation and effects of residual protein content on starch pasting properties. *Starch-Stärke* 51: 120-125 (1995)
- Nara S, Komiya TT. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch-Stärke* 35: 407-410 (1983)
- Oh SM, Choi HW, Kim BY, Baik MY. Retrogradation kinetics of chestnut starches cultivated in three regions of Korea. *Food Sci. Biotechnol.* 26: 663-670 (2017)
- Ong MH, Blanshard JMV. Texture determinants in cooked, parboiled rice. I: Rice starch amylose and the fine structure of amylopectin. *J. Cereal Sci.* 21: 251-260 (1995)
- Park IM, Ibanez AM, Zhong F, Shoemaker CF. Gelatinization and pasting properties of waxy and non-waxy rice starches. *Starch-Stärke* 59: 388-396 (2007)
- Raina CS, Singh S, Bawa AS, Saxena DC. A comparative study of Indian rice starches using different modification model solutions. *LWT-Food Sci. Technol.* 40: 885-892 (2007)
- Reddy, KR., Subramanian, R., Ali, SZ., Bhattacharya KR. Viscoelastic properties of rice-flour pastes and their relationship to amylose content and rice quality. *Cereal Chem.* 71: 548-552 (1994)
- Roos YH. Phase transition in foods, San Diego: Academic Press (pp. 1-18 and pp. 73-107), San Diego, CA (1995)
- Roos YH, Karel M, Kokini JL. Glass transitions in low moisture and frozen foods: effects on shelf life and quality. *Food Technol.* 50: 95-108 (1996)
- Simatos D, Blond G. Some aspects of the glass transition in frozen foods systems. In: *The glassy state in foods.* Blanshard JMV, Lillford PJ. Eds Nottingham university press, Nottingham, U.K. (1993)
- Srikaeo K, Boonrod C, Rahman MS. Effect of storage temperatures on the head rice yield in relation to glass transition temperatures and un-freezable water. *J. Cereal Sci.* 70: 164-169 (2016)
- Tester RF, Morrison WR. Swelling and gelatinization of cereal starch. II: Waxy rice starches. *Cereal Chem.* 67: 558-563 (1990)
- Tukomane T, Varavinit S. Classification of rice starch amylose content from rheological changes of starch paste after cold recrystallization. *Starch-Stärke* 60: 292-297 (2008)
- Vandeputte GE, Vermeylen R, Geeroms J, Delcour JA. Rice starches. I. Structural aspects provide insight crystallinity characteristics and gelatinization behavior of granular starch. *J. Cereal Sci.* 38: 43-52 (2003)
- Wani AA, Singh P, Shah MA, Wani IA, Gotz A, Schott M, Zacherl C. Physico-chemical, thermal and rheological properties of starches isolated from newly released rice cultivars grown in Indian temperate climates. *LWT-Food Sci. Technol.* 53: 176-183 (2013)
- Wani AA, Singh P, Shah MA, Weisz US, Gul K, Wani IA. Rice starch diversity: effects on structural, morphological, thermal, and physicochemical properties-A review. *Compr. Rev. Food Sci. F.* 11: 417-436 (2012)
- Williams PC, Kuzina FD, Hlynka I. A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. *Cereal Chem.* 47: 411-420 (1970)
- You SY, Lim ST, Lee JH, Chung HJ. Impact of molecular and crystalline structures on in vitro digestibility of waxy rice starches. *Carbohydr. Polym.* 112: 729-735 (2014)
- You SY, Oh SK, Kim HS, Chung HJ. Influence of molecular structure on physicochemical properties and digestibility of normal rice starches. *Int. J. Biol. Macromol.* 77: 375-382 (2015)