

최 종
연구보고서

GA0680-07019

생물반응공학 기법을 응용한 고품질 유과의
생산시스템 개발

Development of Process System for the
Production of Premium *Yukwa* by Using
Bioreaction Engineering

연구기관
한국식품연구원

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “생물반응공학 기법을 응용한 고품질 유과의 생산시스템 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2007년 5월 24일

주관연구기관명: 한국식품연구원
총괄연구책임자: 김 종 태
세부연구책임자: 전 향 숙
연 구 원: 김 현 정
세부연구책임자: 조 용 진
연 구 원: 김 철 진
연 구 원: 지 호 균
연 구 원: 전 보 연
연 구 원: 김 민 지
위탁연구기관명: 경희대학교
위탁연구책임자: 백 무 열
연 구 원: 백 은 경
연 구 원: 이 용 길
연 구 원: 유 철
연 구 원: 신 재 성

요 약 문

I. 연구제목

생물반응공학 기법을 응용한 고품질 유과의 생산시스템 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

현행 유과제조 공정중 침지공정은 장시간에 걸친 처리로 인하여 이취, 바람직하지 않은 미생물 생육, 수질오염 및 높은 생산비를 제공하는 문제점이 제기되고 있다. 이에 본 연구에서는 유과의 산업적 생산에 있어 침지공정을 개선하기 위하여 생물반응공학 기법을 통하여 유과제조용 전분의 제조기술과 습식고압유동화 공정에 의하여 찹쌀전분의 물리화학적 변형기술을 개발하였다. 또한, 개발된 기술에 의하여 제조한 유과제조용 찹쌀전분을 사용하여 유과제조 현장실험을 실시함으로써 현행 유과제조 공정중 침지공정을 개선할 수 있는 생산기술 개발을 목적으로 하였다.

III. 연구개발 내용 및 범위

1) 제 1 세부과제

- 변형전분 및 습식미세 유동균질화(WMFH) 처리찹쌀 유과의 특성분석
- 효소 및 화학적 복합변형전분의 품질특성 분석
- 대량생산 유과의 품질관리기술 확립

2) 제 2 세부과제

- WMFH 처리공정 해석
- 유과 생산공정 분석
- 유과제조 개선공정 확립 및 상업적 공정개발

3) 제 3 세부과제

- 찹쌀과 찹쌀전분의 WMFH 처리조건 확립
- 찹쌀전분의 물성변환용 WMFH 공정개발
- 유과 개선공정 시작품의 운용실험 및 경제성분석

4) 제 4 세부과제

- 가교결합 및 치환반응 찹쌀전분의 제조 및 특성분석
- 전분분해효소의 최적조건 확립 및 유과제조용 소재개발
- 개발된 유과제조용 소재의 대량생산 및 특성분석

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

가. 연구개발 결과

- 찹쌀 전분을 phosphorus oxychloride (POCl_3)와 반응시켜 가교화 찹쌀 전분을 제조하고 이들의 이화학적 특성을 연구하였다. 가교화 찹쌀전분의 치환율은 0.00004~0.00151 범위였고, 팽윤력은 일반 찹쌀전분에 비해 약간 증가되는 경향을 보였으며 용해도는 일반 찹쌀전분보다 낮은 경향을 보였다. Rapid Visco Analyzer(RVA)특성을 검토한 결과, 호화개시온도는 가교화에 따른 변화가 없는 것으로 나타났으며, 최대 점도, holding strength, final viscosity, setback은 일반 찹쌀 전분보다 높아지는 결과를 나타냈다. X-ray 회절분석 결과, 가교화 찹쌀전분 및 일반 찹쌀전분 모두 A형의 결정 형태를 나타내었고, 상대적 결정화도의 차이가 나타나지 않는 것으로 보아 가교화가 찹쌀전분의 결정형영역에는 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 치환된 인 함량과 RVA 결과와의 관계는 가교제 함량이 적도라도 점도변화에 상이하게 작용하였으며, mono-ester 결합이 일어난 것을 알 수 있었다. 가교화 찹쌀전분을 사용하여 제조한 유과의 경우 일반 찹쌀을 장시간 침지 후 제조한 시료와 비슷한 팽화율을 나타내어 유과제조용 소재로서 적합한 것으로 판단되었다.
- 찹쌀전분을 propylene oxide와 반응시켜 제조한 하이드록시프로필화 찹쌀전분은 치환율이 0.013~0.115% 정도를 나타냈으며, 팽윤력 및 용해도는 일반

참쌀전분에 비해 약간 증가되는 경향을 보였다. 열적특성에서는 호화개시온도, 호화종결온도 그리고 호화온도범위는 각 전분간에 유의적인 차이가 나타나지 않았으나 최대호화온도와 호화엔탈피가 증가된 결과를 보여주었다. 하이드록시프로필화 참쌀전분을 사용하여 제조한 유과의 경우 일반 참쌀에 비하여 낮은 팽화율과 색의 변화를 나타냈으나, 반죽의 수분조절을 통하여 유과제조가 가능한 것으로 판단되었다.

- 참쌀전분을 α -amylase 효소와 반응시켜 제조한 효소처리 참쌀전분은 일반 참쌀전분에 비하여 팽윤력 및 용해도가 많이 증가되는 경향을 보였다. RVA 특성은 최대 점도, holding strength, final viscosity, break down, setback은 일반 참쌀전분보다 낮아지는 결과를 나타냈다. 열적특성에서는 호화개시온도, 호화종결온도 그리고 호화온도범위는 각 전분간에 유의적인 차이가 나타나지 않았으며 호화엔탈피 역시 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 효소처리 참쌀전분을 사용하여 제조한 유과의 경우는 반죽을 만들어 주는 과정중에 효소처리 참쌀전분이 가지는 점도가 효소처리에 따른 전분가수분해로 점도 손실을 초래하여 반죽형성이 어려웠으며, 유과제조용 소재로서는 불가능한 것으로 판단되었다.
- 참쌀전분을 가교화 후 α -amylase 효소와 반응시켜 제조한 참쌀전분은 팽윤력 및 용해도는 일반 참쌀 전분에 비해 다소 증가되는 경향을 보였다. 등온흡습곡선에서는 효소처리에 따른 수분 감소현상을 보였으나 유의적인 차이는 없었다. RVA 특성 분석결과, Fungamyl과 Kleise tase에서는 점도가 높은 결과를 나타내었으며, Termamyl과 Liquozyme에서는 점도가 낮은 결과를 나타내었다. 열적특성에서는 호화개시온도, 호화종결온도 그리고 호화온도범위, 호화엔탈피 모두 각 전분간에 유의적인 차이가 나타나지 않았다. CLE 참쌀 전분을 사용하여 제조한 유과의 경우는 반죽형성 과정에서 효소처리 참쌀전분이 갖는 점도가 효소처리에 따른 전분가수분해로 점도의 손실이 커 반죽형성이 용이하지 않아 유과제조용 소재로서는 불가능한 것으로 판단되었다.
- 참쌀전분의 습식미세 유동균질화(WMFH) 처리조건을 확립하기 위하여 참쌀전분의 농도는 전분 고형분 기준으로 10~30%, 처리압력은 15,000~25,000

psi, 순환횟수는 3~5회 정도에서 가능하며, 각각의 조건에 따라서 반죽공정 이후의 조건을 조절함으로써 유과제조용 원료로 활용할 수 있는 것으로 확인되었다.

- WMFH 처리에 따른 찹쌀전분의 물리적 전처리 효과는 전분의 붕괴도, 호화도 및 점도 등의 복합인자의 상호관계로 설명이 가능하며, 유과제조 후 품질 특성과 2차적인 상관성을 분석함으로써 전처리 조건의 범위설정이 가능하였다.
- 본 연구를 통하여 제시된 유과 제조의 개선된 생산공정은 현행공정중 찹쌀의 침지, 세척 및 분쇄단계가 생략된 공정으로서, 찹쌀전분 원료에 수분을 가하여 직접 배합 및 반죽하는 생산공정이 첫 단계가 되는 특징을 갖는다.
- 찹쌀전분 또는 변형전분을 유과제조용 전분으로 사용할 경우 현행 유과제조 공정과 비교할 때 제품의 수율은 5-7.5% 정도 높은 제품을 생산할 수 있는 것으로 판단된다.
- WMFH 처리에 의한 변형 찹쌀전분 제조에 관계하는 다중2차회기 방정식의 분석결과, 공정변수의 변형전분 특성에 대한 실험결과는 다중2차회방정식에 잘 부합되었고, $P < 0.05$ 수준에서 만족하였다. 또한 결정계수(R^2)가 1에 근접할수록 방정식이 실험 측정치와 일치하였다. 특히 전분손상도, 호화개시온도, peak temperature, 호화엔탈피, RVA peak viscosity, breakdown, final viscosity, setback 등은 결정계수 0.77~0.98의 범위를 갖으며 $P < 0.05$ 수준에서 유의성이 높았다. 그러나 밀도와 고유점도에 대한 회기식 모델은 결정계수가 각각 0.62와 0.58를 나타내며, 적합하지 않았다.
- WMFH 처리공정은 유과제조에 적합한 고유점도, RVA 점도, 열적특성 등의 품질특성을 조절할 수 있었다. WMFH 처리시 반응 chambers내의 압력과 순환 횟수는 찹쌀전분의 변형정도에 크게 영향을 미치는 사실을 확인하였으며, 전분의 농도와 압력 및 순환횟수에 비례하여 전분손상도가 증가하는 것을 알 수 있었다. WMFH 처리정도에 따른 고유점도는 원료 찹쌀전분 1.198 dl/g일

때 처리구 1, 3, 및 8의 순서대로 1.0614, 0.7856 및 0.3514 dl/g를 나타내어 처리조건 설정에 따라서 전분의 물성조절이 가능하였다. 또한 산과 WMFH의 병행처리로 유과제조용 전분을 제조할 경우 반데기 제품의 강도와 유당 후팽화도 및 미세조직이 현행 유과생산 시제품과 비슷한 정도를 보였다. 따라서, 산과 WMFH의 병행처리는 현행 유과제조 공정중 수침공정을 대체할 수 있는 개선공정으로 가능한 것으로 판단된다.

- 유과제조 공정에서 단위공정 단계별 공정인자와 품질관리지표가 상호 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 유과제조의 최적조건을 확립하기 위하여는 체계적인 공학적 접근방식이 요구되는 것을 확인하였다.
- 찹쌀 전분을 바로 유과 제조에 이용할 경우, 시료의 부착성이나 기름진 맛이 강하게 평가 되는 문제점이 보였으므로 전분의 물성조절을 통해 이를 해결한다면 침지공정을 단축시키거나 또는 생략할 가능성이 매우 높은 것으로 사료되었다.
- 현행 유과제조 공정에 의하여 제조한 시판 유과제품을 대조구로 하여 찹쌀전분, 가교결합 전분, WMFH 처리 전분 및 산/WMFH 처리 병행전분으로 제조한 유과제품을 25℃에서 12주간 저장하면서 저장기간중 품질변화를 분석하였다. 대조구 유과와 물리적 및 화학적 변형전분을 사용한 유과 모두 저장기간 4주까지는 산가와 과산화물가는 각각 5 및 60 meq/kg를 넘지 않아 한국전통식품 품질 규격 한과류 품질기준에 적합하였다.
- 본 연구에서 제시하는 유과제조업의 상업적 공정은 공정단축을 통한 생산성, 위생성 및 품질관리 기술을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 인건비와 생산비용을 절감할 수 있는 장점을 제공한다. 특히, 화학적, 생물공학적 및 습식고압 유동화 처리공정은 현행 유과제조 공정에서 실용화가 가능한 것으로 확인되었으며, 생산비 16-25% 정도의 절감효과를 기대할 수 있을 것으로 예측된다.

<목 차>

<ABSTRACT>	
제 1 장 연구개발과제의 개요	
제 1 절 연구개발의 목적	
제 2 절 연구개발의 필요성	
제 3 절 연구개발의 범위	
제 2 장 국내외 기술개발 현황	
제 1 절 현황	
제 2 절 문제점	
제 3 장 연구개발 수행내용 및 결과	
제 1 절 변형전분 및 습식미세 유동균질화(WMFH) 처리 유과의 특성분석	
제 2 절 WMFH 처리공정 해석	
제 3 절 찹쌀과 찹쌀전분의 WMFH 처리조건 확립	
제 4 절 가교결합 및 치환반응 찹쌀전분의 제조 및 특성분석	
제 5 절 효소 및 화학적 복합변형전분의 품질특성 분석	
제 6 절 유과 생산공정 분석	
제 7 절 찹쌀전분의 물성변환용 WMFH 공정개발	
제 8 절 전분분해효소의 최적조건 확립 및 유과제조용 소재개발	
제 9 절 대량생산 유과의 품질관리기술 확립	
제 10 절 유과제조 개선공정 확립 및 상업적 공정개발	
제 11 절 유과 개선공정 시작품의 운용실험 및 경제성 분석	
제 12 절 개발된 유과제조용 소재의 대량생산 및 특성분석	
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에서의 기여도	
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	
제 7 장 참고문헌	

SUMMARY

I. Title

Development of Process System for the Production of Premium *Yukwa* by Using Bioreaction Engineering

II. Objective and Significance

In common, the steeping process during *yukwa* production rely on the inefficient batch types of production with long time, resulting in the off-flavor, undesirable microorganism, water pollution and high manufacturing cost. The primary objective of this study was to develop the process technology for the preparation of modified waxy rice starches by bioreaction engineering and high-pressure microfluidization. A secondary objective was to develop a new process to improve the production process of *yukwa* by using the modified waxy rice starches at the commercial plant.

III. Scope of Research

1) Part I

- o Characterization of chemically and high-pressure microfluidized modified waxy rice starches
- o Characterization of enzymatically and chemically modified waxy rice starches
- o Establishment of technology for quality control *yukwa* production

2) Part II

- o Process analysis of high-pressure microfluidization for waxy rice starch
- o Analysis of process for *yukwa* production

- o Establishment of improved process and development of commercial process for *yukwa* production

3) Part III

- o Establishment of process condition for the treatment of waxy rice and waxy rice starch
- o Development of high-pressure microfluidization for *yukwa* production
- o Test run of improved process and economic analysis

4) Part IV

- o Preparation and characterization of cross-linked and hydroxypropylated waxy rice starches
- o Optimization of enzymatic hydrolysis of waxy rice starches and development of ingredient for *yukwa* production
- o Pilot plant test and characterization of modified starches

V. Results and Proposal for Practical Use

- o Waxy rice starch was chemically modified using a cross-linking reagent, phosphorous oxychloride (POCl_3 , 0.002%~0.008%) and physicochemical properties of cross-linked waxy rice starches were investigated to reduce steeping-time of *yukwa*(Korean oil puffed rice snack) processing. Swelling powers of cross-linked waxy rice starches were higher than native waxy rice starch at above 60°C and their increases were proportional to POCl_3 concentration. Solubility of cross-linked waxy rice starches was lower (1.6-3.4%) than native waxy rice starches (2.7-6.1%). RVA pasting temperatures (65.4-67°C) of cross-linked waxy rice starch were lower than those of native starch (67°C). RVA peak viscosities (287-337 RVU) of cross-linked waxy rice starch were higher than those of native starch (179 RVU), and increased with increasing POCl_3 concentration. Cross-linking reaction produces new covalent bonds

resulting in higher swelling power, and higher peak viscosity, holding strength and final viscosity in RVA of cross-linked waxy rice starch. X-ray diffraction pattern of both native and cross-linked waxy rice starches showed a typical A-type crystal pattern suggesting that cross-linking may mainly occur in amorphous region. Therefore, cross-linking reaction did not change the crystalline region but alter the amorphous region of waxy rice starch molecules resulting in the change in solubility and RVA pasting properties of cross-linked waxy rice starch. Cross-linked waxy rice starch was applicable for *yukwa* making because of high puffing efficiency and white color. This work provides basic and scientific information on the physicochemical properties of cross-linked waxy rice starch and possibility of crosslinked waxy rice starch as a raw material of *yukwa* processing.

- o Swelling power of hydroxypropylated waxy rice starch increased at relatively higher temperature (60°C) than native waxy rice starch (70°C). Solubility of hydroxypropylated waxy rice starches increased with increasing propylene oxide content. Pasting temperature (66.3–66.9°C) and peak viscosity (216–232 RVU) of hydroxypropylated waxy rice starch were higher than those of native starch (179 RVU) and increased with increasing propylene oxide content. DSC thermal transitions of hydroxypropylated waxy rice starches shifted toward higher temperature. Amylopectin melting enthalpy of hydroxypropylated waxy rice starch (10.34–11.50 J/g) was higher than that of native starch (9.05 J/g). X-Ray diffraction patterns of native and hydroxypropylated waxy rice starches showed typical A-type pattern with no significant differences between them, suggesting hydroxypropylation only affected amorphous region. Results suggest hydroxypropylated waxy rice starch is not applicable for *yukwa* due to low puffing efficiency and dark color.
- o Enzymatically waxy rice starches showed higher swelling power and

solubility than native waxy rice starch. Pasting temperature and peak viscosity of partially hydrolyzed waxy rice starches were lower than those of native starch. DSC thermal transitions of partially hydrolyzed waxy rice starches shifted to higher temperature than native waxy rice starch possibly due to hydrolysis of amorphous region and some double helical structure. X-ray diffraction patterns of both native and partially hydrolyzed waxy rice starches were typical A-type pattern indicating that alpha-amylase cannot disrupt the crystalline structure in this condition. This work provides basic and scientific information on the physicochemical properties of enzymatically waxy rice starch and possibility of enzymatically waxy rice starch as a raw material of *yukwa* processing.

- o The acid modification of waxy rice starch was conducted to improve the production process for *yukwa*. The intrinsic viscosity, paste viscosity and DSC characteristics of acid modified starch were measured, and the *bandegi* and *yukwa* from acid modified starch were evaluated. The intrinsic viscosities of acid thinned starches were 1.48, 1.27, 1.15 and 0.91 ml/g after reaction time 1, 2, 3 and 4 hrs respectively. Gelatinization enthalpy was reduced from 16.3 J/g in native starch to 15.8, 15.3, 14.7 and 14.5 J/g in acid thinned starches as the time of acid thinning increased. Peak viscosity and final viscosity decreased with increasing the time of acid thinning, but pasting temperature was slightly increased in acid thinned starches. The peak, minimum (holding strength) breakdown, final, and setback viscosities of acid thinned starches under high pressure were higher than those of acid thinned starches. Hardness of *bandegi* from acid thinned starches under high pressure greatly decreased as compared to that of control for typical *yukwa*. As the pass of acid thinning under high pressure treatment increased, the expansion of *yukwa* increased. *Yukwa* from acid thinned starch under high pressure maintained the homogeneous structure

containing tiny and uniform cells compared to that from native waxy rice starch, typical *yukwa*. The acid thinning under high pressure treatment appears to be a good alternative to the existing steeping process for better *yukwa* quality.

- o Optimum WMFH treat conditions for *yukwa* were 10–30% of waxy rice starch (solid basis), 15,000–25,000 of pressure and 3–5 times of circulation. At these optimum WMFH treat conditions, treated waxy rice starch could be used as a raw material for *yukwa* processing by controlling other treatments after dough processing.
- o Effect of WMFH treat on physical properties of waxy rice starch can be explained using inter-relationship between complex factors, such as disruption of starch granule, gelatinization and viscosity, etc., and optimum range of pre-treatment condition was determined using the secondary relationship between complex factors and quality factors after preparation of *yukwa*.
- o The proposed and improved *yukwa* processing includes the mixing and doughing process without soaking, washing and pulverizing of waxy rice. It is possible to increase the yield from 5 to 7.5 % when we used WMFH treated or chemically modified waxy rice starches compared to normal *yukwa* processing.
- o When the relationships between physicochemical properties of WMFH treated waxy rice starch and quality factor of *yukwa* are analyzed using poly nominal regression method, desruption of starch granule, thermal properties (onset temperature, peak temperature, gelatinization enthalpy) and RVA pasting properties (peak viscosity, break down, final viscosity, set back) are highly correlated ($r^2=0.77-0.88$) with quality factor of *yukwa* at 95% confidence level. On the other hand, density and intrinsic

viscosity showed lower correlation coefficient.

- o Since unit operational processing factors and quality factors are highly correlated in *yukwa* processing, systematic and engineering approach is necessary to optimize the *yukwa* processing.
- o When waxy rice starch was directly used in *yukwa* processing, there was some problems, such as, adhesion of raw materials and oily taste. If we solve those problems by controlling the rheological properties of waxy rice starch, it is possible to reduce the soaking time or eliminate the soaking process.
- o The acid value of *yukwa* used in this research was stable up to 4 weeks of storage at 25°C, and the peroxide value was not exceed the value of 60 meq/kg up to 2 weeks of storage in all samples. These results indicates that all samples meet the quality limits of Korean traditional snacks.]
- o The proposed *yukwa* processing in this research provides improved productivity, safety and quality control technique as well as decrease of production cost. Moreover, chemical and enzymatic modification and/or WMFH treat of waxy rice starch can be applicable to current *yukwa* processing and expected to reduce the production cost from 16 to 25%.

CONTENTS

<ABSTRACT>	
Chapter 1 Introduction	
Section 1 Background and Significance	
Section 2 Objectives and Scope	
Section 3 Research methods	
Chapter 2 Rationale and Significance	
Section 1 General Comments	
Section 2 Present Problem	
Chapter 3 Contents and Results	
Section 1 Characterization of <i>yukwa</i> prepared from modified starches	
Section 2 Process analysis of WMFH	
Section 3 Establishment of process for treatment conditions	
Section 4 Preparation and characterization of cross-linked and substituted starches	
Section 5 Characterization of chemically and enzymatically modified starches	
Section 6 Process analysis for <i>yukwa</i> production	
Section 7 Process development for <i>yukwa</i> by WMFH	
Section 8 Optimization of enzymatic modification and characterization	
Section 9 Establishment of technology for quality control of <i>yukwa</i>	
Section 10 Establishment of improved process and development of commercial process for <i>yukwa</i> production	
Section 11 Test operation of improved process and economic analysis	
Section 12 Mass production and characterization of <i>yukwa</i>	
Chapter 4 Achievement and Contribution to the field	
Chapter 5 Utilization of the Results	
Chapter 6 Collected Technical Information	

Chapter 7 References

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

- 유과는 장시간 침지한 찹쌀을 호화시키고 공기유입, 성형, 건조한 다음 유탕 팽화하여 제조하는 우리나라의 대표적인 전통한과로서, 2007년 현재 국내의 유과시장 규모는 과자류 제조업중 25.4%의 시장점유율(빵류에 이어 2위)을 차지하고 있는 전통과자로서(1997년 기준, 식품공업협회) 수출주문이 증가하고 있다.
- 그러나, 유과제조 공정중 찹쌀의 침지공정은 3-4일에서 20일까지 장기간 상온 방치하는 전통적인 방법에 의존하고 있어서 생산성이 낮아 수요를 충족시키지 못하고 있는 실정이다.
- 특히, 유과의 품질 특성은 찹쌀수침 기간, 제분 방법, 파리치기와 증자의 조건, 반대기 건조조건 및 부재료의 첨가 등에 따라 달라지며 최근 전통식품에 대한 인식 고조로 유과의 소비량이 증가하고 수출가능성도 높아지고 있으나 이를 위해서는 현재 제기되고 있는 다음의 표 1에 나나낸 문제점들을 검토 및 해결과제로 대두되고 있다.
- 이에 본 연구에서는 대표적인 전통 한과인 유과의 제조공정중 수침공정의 단축 또는 생략할 수 있는 대체기술 개발의 일환으로 유과의 원료인 찹쌀전분의 기능적 및 구조적 물성변환 기법을 통하여 새로운 유과 제조공정 시스템 개발을 시도하였다.
- 그러나, 유과제조 공정중 찹쌀의 침지공정은 3-4일에서 20일까지 장기간 상온 방치하는 전통적인 방법에 의존하고 있어서 생산성이 낮아 수요를 충족시키지 못하고 있는 실정이다.

표 1. 현행 유과제조공정의 현황 및 문제점

문 제 점	세부 사항	현 황	비 고
전통적인 제조공정의 식품과학적 해석	- 주원료인 찹쌀의 장기간 침지 원인 및 기간 단축 - 제 원료들의 역할	장기간 침지원인에 대한 시도가 일부 이루어졌으나 아직 명확한 원인구명, 균총해석 및 기간단축이 이루어지고 있지 않은 실정임	장기간 수침공정의 기간단축 및 대체기술 개발이 필요함
단위 공정의 표준화	- 침지 공정 - 분쇄 및 혼합 - 파리치기 및 성형 공정 - 건조 공정 - 튀김공정 등의 표준화	침지공정을 제외한 단위공정들은 기계화되어 완전하지는 않으나 어느 정도 표준화가 이루어져 있음	현 침지공정은 찹쌀을 3-4일에서 20일까지 장기간 상온 방치 수침만 하고 있는 실정임 본 연구팀에 의해 00-03년도 현장에로과제로 침지공정 단축과 향미개선을 위한 효소·미생물 첨가제 개발연구 수행
저장기간의 연장	- 유지의 산패 억제	천연항산화제 첨가, 포장방법 개선 및 제품크기의 조절 방법 등을 적용하여 유지의 산패를 억제하는 시도가 이루어지고 있는 중임	본 연구팀에 의해 95-96년도 현장에로과제로 수행한 바 있음(특허출원 및 기술이전)
품질향상	- 포장방법의 개선 - 제품 다양화	한과업체에서 여러 가지 기능성 소재를 첨가한 제품 및 다양한 포장제품들이 출시되고 있음	인삼유과, 쑥유과 등의 제품들이 출시
대량 생산 시스템	- 핵심공정의 기계화 - 전 라인의 자동 생산 시스템 구축	핵심공정의 기계화는 이루어지고 있으나 전 라인의 자동생산 시스템 구축은 미비한 실정임	현 유과업체의 영세성과 관련됨

○ 특히, 유과의 품질 특성은 찹쌀수침 기간, 제분 방법, 파리치기와 증자의 조건, 반대기 건조조건 및 부재료의 첨가 등에 따라 달라지며 최근 전통식품에 대한 인식 고조로 유과의 소비량이 증가하고 수출가능성도 높아지고 있으나 이를 위해서는 현재 제기되고 있는 다음의 표 1에 나나낸 문제점들을 검토 및 해결과제로 대두되고 있다.

○ 이에 본 연구에서는 대표적인 전통 한과인 유과의 제조공정중 수침공정의 단축 또는 생략할 수 있는 대체기술 개발의 일환으로 유과의 원료인 찹쌀전분의 기능적 및 구조적 물성변환 기법을 통하여 새로운 유과 제조공정 시스템 개발을 시도하였다.

제 2 절 연구개발의 필요성

1) 기술적 측면

- 유과의 제조과정중 수침공정의 기간과 온도는 유과의 품질과 밀접한 관계가 있어 고문헌에 의하면 3-4일에서 20일까지 찹쌀이 ‘골토록’, ‘문드러질 정도로’, ‘시름하게’ 또는 ‘쉼내가 나도록’ 장기간 침지하는 것으로 나타나 있으나, 장시간 수침원인은 명확하게 규명되어 있지 않다.
- 찹쌀이 최대 수분흡수율인 40% 내외에 이르는 시간은 12℃에서 2-3시간이면 충분한 것을 생각해 볼 때, 유과 제조 공정중 장시간을 필요로 하는 침지 과정의 목적은 단순히 수분 흡수뿐 아니라 여러 가지 유효 성분의 용출 및 분해나 발효에 의한 생물학적 변화를 유도하는 등의 다른 복합적인 목적이 있을 것이라 추측되고 있다.
- 뿐만 아니라 수침 공정은 장시간을 요구하기 때문에 폐수발생 및 위해 미생물의 번식 등 환경/식품 위생적인 문제를 야기시킬 가능성이 높아 장기간 수침공정의 식품과학적인 해석을 시도하고 수침공정의 표준화 및 기간을 단축시킬 수 있는 방안마련에 대한 연구가 필요하다.

2) 경제·산업적 측면

- 한과류는 과자류 제조업중 25.4%의 시장점유율(빵류에 이어 2위)을 차지하고 있는 전통과자로서(1997년 기준, 식품공업협회) 수출주문이 증가하고 있으나, 유과 제조를 위한 찹쌀의 침지공정은 3-4일에서 20일까지 장기간 상온 방치하는 전통적인 방법에 의존하고 있어서 생산성이 낮아 수요를 충족시키지 못하고 있는 실정이다.
- 현행 장시간에 의한 수침공정은 유과의 품질이 일정하지 않을 뿐만 아니라 생산성 향상과 경제적 비용절감을 위한 수침공정 시간의 단축 또는 생략을 위한 대체공정 개발 연구시도가 절실하게 요구되고 있다.

- 이에 유과의 생산성 향상 및 수침공정의 개선 또는 대체기술 개발을 위하여 한국전통 유과 생산업체 실정에 맞는 찹쌀전분의 물성변환과 현행 유과공정에 적용하기 위한 기술개발이 필요하다.

3) 사회·문화적 측면

- 최근 전통식품에 대한 인식 고조로 유과의 소비량이 증가하고 수출가능성도 높아지고 있다.
- 전통 유과의 수출상품화를 위해서는 외국인의 입맛에 맞도록 맛과 향을 개선한 제품개발이 필요하다.
- 전통 유과의 소비를 확대시키고 수출상품화하기 위해서 공정의 단축, 제어와 동시에 품질개선 효과를 이룰 수 있는 새로운 생산시스템의 개발연구가 요구된다.

제 3 절 연구개발의 범위

대표적인 전통 한과인 유과의 산업적 생산에 있어 수침공정을 대체하는 생물반응공학 기법에 의하여 고품질의 유과제조가 가능한 새로운 유과 생산시스템을 개발하기 위하여 추진한 연구의 범위는 다음과 같다.

1) 1차년도

- 제 1 세부과제: 변형전분 및 습식미세 유동균질화(WMFH) 처리찹쌀 유과의 특성분석
 - 가교결합 및 치환반응 전분의 특성분석
 - 복합변형전분의 이화학적 특성 분석
 - WMFH 처리전분의 이화학적 특성 분석
- 제 2 세부과제: WMFH 처리공정 해석
 - 공정변수 요인분석
 - WMFH 처리공정 분석

- 공정 최적화
- 제 3 세부과제: 찹쌀과 찹쌀전분의 WMFH 처리조건 확립
 - 찹쌀과 찹쌀전분의 WMFH 처리조건 확립
 - WMFH 처리공정 변수와 품질관리인자와의 상관성 분석
- 제 4 세부과제: 가교결합 및 치환반응 찹쌀전분의 제조 및 특성분석
 - 가교 및 치환반응에 의한 찹쌀전분 제조조건 확립
 - 가교도 및 치환도에 따른 찹쌀전분의 물성분석

2) 2차년도

- 제 1 세부과제: 효소 및 화학적 복합변형전분의 품질특성 분석
 - 효소 및 화학적 변형 찹쌀전분의 이화학적 특성 분석
 - 효소와 화학적 변형전분 및 WMFH 처리전분을 사용하여 유과의 제조 적성 및 관능적 품질특성 분석
- 제 2 세부과제: 유과 생산공정 분석
 - 화학적, 효소적 및 WMFH 공정에 의한 변형찹쌀전분 사용시 침지공정 대체효과 분석
 - 유과 생산공정의 물질수지 분석
- 제 3 세부과제: 찹쌀전분의 물성변환용 WMFH 공정개발
 - 찹쌀전분 처리용 WMFH 공정의 최적화
 - 대량생산용 WMFH의 Scale-up 공정개발
 - 유과제조업체의 설비를 이용한 유과 시험제품의 제조
- 제 4 세부과제: 전분분해효소의 최적조건 확립 및 유과제조용 소재개발
 - 가교, 치환 및 복합변형전분의 효소분해 최적조건 확립
 - 화학적 및 효소적 복합변형 전분의 유과제조 적성 분석
 - 유과제조용 찹쌀전분 소재 개발

3) 3차년도

- 제 1 세부과제: 대량생산 유과의 품질관리기술 확립
 - 처리공정별 품질관리지표 조사
 - 유과 시제품의 저장특성 조사
 - 대량생산 유과제품의 상품특성 조사

- 제 2 세부과제: 유과제조 개선공정 확립 및 상업적 공정개발
 - 찻쌀전분의 화학적 및 효소/화학적 반응공정의 확립
 - 유과제조 개선공정 확립
 - 상업적 유과생산 공정개발
- 제 3 세부과제: 유과 개선공정 시작품의 운용실험 및 경제성분석
 - WMFH처리 시스템, 화학적, 효소적 및 복합변형전분 반응시스템의 제작
 - 유과제조 현장설비를 이용한 성능실험 및 평가
 - 개발된 원료전분과 전처리 시스템을 도입한 유과제조 공정을 중심으로 한 경제성 분석
- 제 4 세부과제: 개발된 유과제조용 소재의 대량생산 및 특성분석
 - 유과제조용 전분소재의 대량생산 기술 확립
 - 효소 및 화학적 변형전분 소재의 이화학적 특성 분석
 - 유과제조용 소재로서의 품질기준 확립

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 현황

- 최근 유과의 소비량이 증가함에 따라 대량생산 시스템이 요구되나, 유과의 제조 중 수침 공정은 장시간을 요구하며 폐수 발생 및 유해 미생물의 번식 등 환경/식품위생적인 문제를 야기시킬 가능성이 높다(1999년 식품의약품안전청 조사에 의하면 유과에서 황색포도상 구균을 포함한 수중 유해 미생물이 검출된 사례가 있음).
- 이러한 수침공정을 단축하고자 한국식품개발연구원 본 연구진(전 등)은 유과제조를 위한 찹쌀 침지액의 미생물상 및 가수분해 효소활성을 살펴보고 인위적인 미생물 접종을 시도함과 동시에 전분의 변화 및 이화학적 성분 변화를 살펴보고, 전 등(연세대학교)도 인위적인 미생물 접종을 시도하였으며, 박 등(한국식품개발연구원)은 초미쇄분쇄기법을 적용하여 찹쌀전분의 변성을 유도함에 의해 수침과정을 생략할 수 있다고 하는 등 몇 가지 단편적인 방안들을 시도하였고 가능성을 보여주었다.
- 그러나 이러한 시도들은 찹쌀의 침지 과정에서 수분 흡수현상을 비롯하여 분해 및 발효 등에 의해 찹쌀의 주·부성분에 변화가 야기되었다는 가정하에 가능성만 검토해본 것이었으며, 실제 침지공정의 단축 및 생물반응 공정제어 기술을 도입한 실용화 연구는 이루어지지 않았다.
- 이에 본 연구진은 유과제조과정중 침지공정의 단축 및 생물학적 첨가제 개발에 이르는 실용화 연구를 수행하기 위해 몇가지 선행 실험을 수행한 결과, 기존의 논문(전등, 1995)에서는 *Bacillus*가 보고되어 있지 않았으나 침지 0일에 8.0×10^1 cfu/ml, 10일에 4.0×10^3 cfu/ml, 40일에 1.5×10^5 cfu/ml로 존재하고 있음을 밝혀냈다.
- 습식미세 유동균질화 공정은 고압(1,000-40,000 psi)조건하에 식품원료를

처리할 경우 전단력(shear), 충격(impact) 및 공동화(cavitation) 등이 유도되면서 식품원료의 물리적 변형 및 분리 등과 같은 효과를 얻을 수 있다.

- 특히, 유과 제조용 원료인 찹쌀전분을 습식미세 유동균질화 공정으로 처리할 경우, 전분의 물리적 변형 정도를 용이하게 조절할 수 있어 유과제조의 침지 공정 대체기술로 개발할 수 있는 가능성이 제시된다.
- 전분은 식물체의 저장탄수화물로 전세계 인류가 섭취하는 열량의 70-80%를 제공하는 주요 열량원과 동시에 식품에 첨가시 점성증가, 안정화 등 다양한 기능을 보유하고 있어 그 사용범위가 점차 확대되어지고 있는 실정이다.
- 그러나 자연상태의 전분만으로는 모든 식품산업에서 요구되는 다양한 특성을 만족시키기 어려우므로 여러 가지 물리적, 화학적, 생화학적 변형기술을 이용하여 각각의 요구특성에 적합한 전분을 제조하고 있다.
- 최근 미국, 일본, 유럽 등에서는 이러한 변형 전분을 사용하여 체내에 흡수된 전분의 분해속도를 조절함으로써 혈당의 농도를 조절시켜주는 당뇨병 환자식품의 개발도 추진되고 있다.
- 따라서 다양한 생리적 기능을 갖는 변형 전분은 특수한 목적을 요구하는 소비자들의 기대에 부응하는 다이어트식품과 당뇨병환자 식품 등의 보건복지 차원의 기능성 식품개발에 적합한 소재로 인정되어 많은 연구가 진행되고 있는 상태이다.
- 변형 전분은 유용한 영양 생리적 기능 외에 일반식품 가공시 우수한 물성을 제공하여 가공적성을 증진시키고 완제품에 다양한 관능특성을 부여하므로 새로운 식품소재로서의 가능성에 대한 연구가 국내외에서 진행 중에 있다.
- 기존의 보고된 대부분의 변형 전분은 물리적인 방법, 즉 전분의 노화에 의한 제조방법에 국한 되어있으며 전분의 종류, 아밀로오스함량, 수분함량, 가열온도, 가열-냉각횟수, 첨가물질, 저장기간, 저장온도, 그리고 아밀로오스의 사슬길이

등에 따른 수율의 변화에 대하여 연구가 진행되고 있다.

제 2 절 문제점

- 현행 유과제조과정중 찹쌀의 침지공정에 관여하여 발생하는 단점은 폐수발생에 따른 처리비용 부담과 유해 미생물의 번식이 환경위생적인 측면에서 해결과제로 대두되고 있다.
- 또한 공정효율성과 생산성 측면에서 볼 때 침지공정이 유과제조 전체공정 소요시간에서 50% 이상을 차지하고, 원료 찹쌀의 손실량이 10~20%를 차지하여 경제적인 손실이 크다.
- 따라서 유과제조중 수침공정을 대체하면서 일정한 품질관리와 공정효율성을 증대시킬 수 있는 새로운 개념의 유과제조 공정시스템의 개발이 요구된다.
- 아울러 유과는 전통식품이기 때문 국외 선형 기술개발은 거의 진행된 바가 없는 실정이므로 독자적인 기술력 및 know-how 확보에 주력해야 할 것이다.
- 대부분의 변형 전분에 관한 연구는 물리적인 방법에 국한되어있으며 화학적 방법 및 효소적 방법에 의한 변형 전분의 생산에 관한 연구는 보편화 되어있지 않은 실정이다.
- 따라서 복합적인 변형방법을 적용한 변형 전분의 제조방법 및 특성 연구는 기존의 방법과 새로운 방법의 융화를 통한 새로운 시도이며, 본 연구의 연구결과 통하여 새로운 제조기술의 선점을 통한 기술력 우위 확보가 기대된다.
- 본 연구에서는 다양한 화학적 변형방법들을 복합적으로 적용하고 나아가 효소적 변형 방법과 화학적 변형 방법을 접목시킴으로써 새로운 개념의 변형 전분을 제조하는 기술을 개발하고 그의 특성 파악을 통하여 국민보건복지에 부합할 수 있는 새로운 기능성 식품소재를 개발하고자 한다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 변형전분 및 습식미세 유동균질화(WMFH) 처리 참쌀 유과의 특성분석

1. 연구재료

1) 참쌀 및 참쌀전분

본 연구에 사용한 참쌀가루(2002년산, 동신찰벼, 함양)는 농협에서 구입하여 냉장실($4\pm 1^{\circ}\text{C}$)에 보관하며 실험에 사용하였으며, 참쌀전분은 동일 참쌀원료로부터 알칼리 침지법으로 분리하여 실험에 사용하였다.

2) 시약과 효소

전분과 유과 제품의 특성분석에 사용한 시약은 Sigma사의 1급 시약을 사용하였고, 효소는 Sigma 및 Novoenzyme사의 효소제품을 사용하였다.

2. 연구방법

1) 참쌀 전분의 분리

참쌀 전분은 알칼리 침지법(1)을 이용하여 분리하였다. 즉 참쌀 가루에 0.4% NaOH용액을 1:3의 비율로 가하고 24시간 동안 침지하여 상등액을 제거하였다. 단백질이 제거 될 때까지 24시간 마다 4~5회 알칼리 처리를 반복하였다. 현탁액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 전분을 수세한 후 상온에서 수분함량이 10% 내외가 될 때까지 건조하여 시료로 사용하였다.

2) 가교화 (CL) 쌀 전분의 제조

참쌀 전분의 가교화는 Zheng 등의 방법(15)을 이용하였다. 즉 참쌀 전분을 고휘분 대비 20% 현탁액으로 수조에 제조하여 Agitator (PL - S300R, KOREA)

를 이용해 교반시키고, Heater를 사용하여 45℃로 유지시킨 후 전분 고행분 대비 8%의 Na₂SO₄를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. Phosphorus oxychloride (이하 POCl₃)를 전분 고행분 대비 0.002%, 0.004%, 0.006%, 0.008%를 첨가하고 밀폐 시킨 후 45℃에서 2시간 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 전분 고행분 대비 5배의 증류수로 수회 수세하여 건조시켜 분쇄 후 80mesh 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

3) 인함량 측정

참쌀전분중에 함유된 인의 함량은 AOAC의 방법(17)을 변형하여 다음과 같이 측정하였다. 즉 150ml도가니에 참쌀전분 5g을 건량기준으로 정량한 다음 550℃ 회화로(LMF-1200, Carbolite, England)에서 12시간동안 회화시켰다. 회화물은 실온으로 식힌후에 3차 증류수 5ml와 잘섞어 0.45µm Syringe Filter (Nylon 66, Whatman, USA)를 통과시킨뒤 Ion Chromatography (DX-500 System, Dionex, USA)를 이용하여 Table 2와같이Setting후 Phosphate 함량을 측정하였다. Smith 등의 방법(17-1)의 conversion factor 3.065를 나누어 phosphorus group으로 환산하였다. 치환도(DS, degree of substitution)는 Rungtiwa 등의 방법(17-2)의 Phosphate diester group 계산식으로 가교화 전분의 치환도를 계산하였다.

-P = phosphorus content (mg/100ml)

-% Phosphate (PO₄) = % Phosphorus x 3.065

$$\text{DS starch diester} = \frac{324 P}{3100 - 96 P}$$

P = % phosphorus (dry basis) of the crosslinked starch.

4) 하이드록시프로필화 (HP) 참쌀 전분의 제조

참쌀 전분의 하이드록시프로필화는 Wootton 및 Manatsathit의 방법(10)을 이용하였다. 즉 참쌀 전분을 고행분 대비 20% 현탁액으로 수조에 제조하여 Agitator (PL - S300R, KOREA)를 이용해 교반시키고, Heater를 사용하여 45℃

로 유지시킨 후 전분 고행분 대비 8%의 Na_2SO_4 를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. Propylene oxide (이하 PO)를 전분 고행분 대비 3%, 6%, 9%, 12%를 첨가하고 밀폐 시킨 후 45°C에서 20시간 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 전분 고행분 대비 5배의 증류수로 수회 수세하여 건조시켜 분쇄 후 80mesh 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

5) 가교화 후 하이드록시프로필화 (CLHP) 찹쌀 전분의 제조

찹쌀 전분의 가교화 후 하이드록시프로필화는 Zheng 등의 방법(2) 과 Wootton 및 Manatsathit의 방법(3)을 변형하여 사용하였다. 즉 찹쌀 전분을 고행분 대비 20% 현탁액으로 수조에 제조하여 Agitator (PLR, KOREA)를 이용해 교반시키고, Heater를 사용하여 45°C로 유지시킨 후 전분 고행분 대비 8%의 Na_2SO_4 를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. Phosphorus oxychloride (이하 POCl_3)를 전분 고행분 대비 0.002%로 첨가하고 밀폐 시킨후 45°C에서 2시간 반응시켰다. 그후 Propylene oxide (이하 PO)를 전분 고행분 대비 3%, 6%, 9%, 12%를 첨가하고 밀폐 시킨 후 45°C에서 20시간 반응시켰다. 반응후 시료는 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 전분 고행분 대비 5배의 증류수로 수회 수세하여 건조시켜 분쇄 후 80mesh (180 μm 이하) 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

6) 찹쌀전분의 WMFH 처리효과 분석

찹쌀의 WMFH 처리는 찹쌀전분과는 달리 입도가 크기 때문에 고압처리 chamber를 통과하기 어려울 뿐만 아니라 침강이 되기 때문에 적절하지 않은 것으로 판단되어 찹쌀전분 시료만 사용하기로 하였다. 찹쌀전분의 WMFH 처리효과를 분석하기 위하여 찹쌀전분의 농도(10~30%), 처리압력(15,000~25,000 psi) 및 순환횟수(3~5 recycle) 등의 변수 범위내에서 실시하였다.

7) 수분함량 측정

시료의 수분함량은 AOAC 방법(4)에 따라 dry oven을 이용하여 1g의 시료를 105°C에서 하루 동안 Overnight하여 무게의 변화를 이용하여 측정하였다.

8) 전분의 porosity

WMFH 처리전분의 porosity는 전분 분말 0.1g을 기공측정장치 (Ultrapycnometer1000, Quantachrome Co., USA)를 사용하여 small cell에 충전 후 측정하였다.

9) 전분의 열전이 특성

전분 분말을 10~20mg 취하여 열시차주사분석용 stainless steel제 pan 또는 알루미늄제 pan에 충전하고 열시차주사분석 장치(DSC-7, Perkin Elmer, USA)에서 가열온도구간 30~120℃, 가열속도 10℃/min의 조건으로 측정하여 전분의 호화온도와 흡열곡선 엔탈피 등의 열특성 자료를 얻었다. 또한, 열시차주사분석 장치(DSC-650, SINCO, KOREA)를 이용해 Choi등의 방법(8)을 변형하여 수분함량 60%로 제조한 시료를 건량기준10mg내외로 Al팬에 담은후 상온에서 1시간동안 안정화 시켰으며 25℃부터 130℃까지 5℃/min으로 가열하여 DSC thermogram상에 나타나는 흡열 Peak를 구하였다. 흡열 Peak로부터 호화개시온도 (T_o : onset temperature), 최대호화온도 (T_p : maximum peak temperature), 호화종결온도 (T_c : conclusion temperature)와 흡열엔탈피 (ΔH : Overall gelatinization enthalpy, Crystal malting enthalpy)를 각각 구하였다.

10) 전분의 미세구조

1차적 미세구조는 gold-polladium으로 시료를 coating하여 주사전자현미경 (Scanning electron microscope, Model: S-2380N, Hitachi, Japan)으로 $\times 2000$ 의 배율로 전압 18kV로 촬영하였다.

11) 전분의 입도분포

레이저입도측정기(HELOS-H0134, Sympatec GmbH, Germany)를 사용하여 측정하여 평균입자크기, 비표면적, 밀도 등의 자료를 획득하였다.

12) 전분의 가열점도

Rapid Visco Analyzer(RVA-4, Newport Scientific, Australia)를 이용하여 시료용기에 22g의 증류수를 넣고 3g의 전분시료를 첨가하여 잘 섞어준다. 이를 RVA에 설치하고 50℃에서 960rpm과 160rpm의 속도로 혼합한 뒤, 95℃로 가열

한 후 95℃에서 정치시켰다가 50℃로 냉각시켜서 점도의 변화를 관찰하였다.

13) 전분의 고유점도

25℃로 유지한 항온기에 capillary 점도계(Cannon Instrument Co. No. 100, USA)를 사용하였다. 즉, 90% DMSO 용액에 0.3%(w/v)의 전분을 가하여 용액 후 100℃로 10분간 가열한 다음 실온으로 냉각시켜 0.2~ 0.28%의 농도범위로 희석하여 5회 반복 측정하여 평균값을 취하였다.

14) 전분의 손상도

전분 100±10mg을 시험관에 넣고 40℃ 항온조에서 5분간 유지시킨 후 α-amylase 1ml을 넣고 잘 혼합시켜 40℃ 항온조에서 10분간 유지시킨다. 이 시험관에 0.2% H₂SO₄용액 5ml을 첨가하고 Whatman GFC glass fiber filter로 여과시켰다. 여과액 0.1ml를 취하여 시험관에 넣고 amyloglucosidase 용액 0.1ml을 첨가하여 40℃ 항온조에서 10분간 유지시킨 후 GOPOD(Glucose oxidase/peroxidase enzyme) 4ml를 첨가한 다음 40℃ 항온조에서 20분간 정치시킨 후 510nm에서 흡광도를 측정하여 산출하였다.

15) 팽윤력 및 용해도

전분의 팽윤력과 용해도는 Schoch등의 방법(5)을 변형하여 측정하였다. 즉, 전분 0.5g을 30ml의 증류수에 분산시켜 20~90℃까지 10℃ 간격으로 30분간 가열하고 3500rpm으로 30분간 원심분리 한 후 상등액은 120℃에서 4시간이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

$$\text{팽윤력(\%)} = \frac{\text{침전물의 무게} \times 100}{\text{시료 건물량 (100-용해도\%)}} \quad \text{용해도(\%)} = \frac{\text{가용성 전분무게} \times 100}{\text{시료 건물량(g)}}$$

16) 등온흡습곡선

등온흡습곡선 측정은 Koo등의 방법(6)을 이용하여 측정하였다. 시료 약 1g을 칭량용기에 정량한 다음 25℃의 온도에서 수분활성도가 0.11~0.94로 일정하게 유

지된 데시케이터에 넣고 24시간마다 무게의 변화를 측정하여 2~3일간 시료의 무게 변화가 없을 때의 평형 수분함량을 측정하여 나타내었다. 상대습도의 조절을 위해 사용한 포화 염 용액의 수분활성도 값은 Table 2와 같다.

Table 2. Water activity at 25°C of saturated salt solutions

Saturated salt solution	Water activity at saturation (25°C)
Lithium Chloride	0.113±0.003
Potassium Acetate	0.225±0.003
Magnesium Chloride	0.328±0.002
Magnesium Nitrate	0.529±0.002
Sodium Bromide	0.576±0.004
Sodium Chloride	0.753±0.001
Ammonium Sulfate	0.810±0.003
Potassium Nitrate	0.936±0.006

17) Rapid Visco Analyzer (RVA)

전분의 pasting 특성은 Rapid Visco Analyzer (RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, Australia)를 이용하여 Lee등의 방법(7)으로 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 찹쌀 전분 (14% 수분함량 기준) 3.0g과 증류수 25ml를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다. 50°C로 맞춘 RVA에서 1분간 빠른 속도로 교반한 다음, 분당 12°C씩 올리면서 95°C까지 가열하고 이 상태에서 2.5분간 유지시킨 후 50°C로 냉각시켜 2분간 유지 시키면서 점도를 측정하였다. 실험에서 pasting temperature, peak time, peak viscosity, holding strength, breakdown, setback 및 final viscosity 값을 계산, 비교하였다.

18) Differential Scanning Calorimetry (DSC)

전분의 호화중 열역학적 특성을 알아보기 위해 밀봉된 빈 pan을 reference로 하여 Differential Scanning Calorimeter(DSC-650, SINCO, KOREA)를 이용해 Choi등의 방법(8)을 변형하여 측정하였다. 수분함량 60%로 제조한 시료를 건량 기준 10mg내외로 Al팬에 담은후 상온에서 1시간동안 안정화 시켰으며 25℃부터 130℃까지 5℃/min으로 가열하여 DSC thermogram상에 나타나는 흡열 Peak를 구하였다. 흡열 Peak로부터 호화개시온도 (T_O : onset temperature), 최대호화온도 (T_P : maximum peak temperature), 호화종결온도(T_C : conclusion temperature)와 흡열엔탈피 (ΔH : Overall gelatinization enthalpy, Crystal malting enthalpy)를 각각 구하였다.

19) X선 회절 분석

X-선 회절도는 X-ray diffractometer (M18XHF, Mac Science Co., Japan)를 사용하여 Target : Cu-K α , Voltage : 40 kV, Current : 300 mA의 조건으로 주사각도는(2θ) 3~40°까지 3°/min (0.02° Step) 으로 회절하여 X-ray diffraction pattern을 보았으며 Komiya 방법(9)에 의해 상대적 결정화도를 구하였다.

20) 전분 품질특성 결과의 통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복 측정한 다음 SAS(Statistical analysis system) 통계 프로그램을 이용하여 5% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

3. 연구결과 및 고찰

1) 원료 찹쌀분말 및 찹쌀전분의 일반성분

본 연구에 사용한 찹쌀과 찹쌀전분의 일반성분 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 찹쌀분말은 단백질 함량이 6.5%, 지방 0.38%, 회분 0.13%를 함유하였고, 찹쌀전분은 찹쌀분말과 비교할 때 단백질과 지방함량이 훨씬 낮았고, 회분함량이 약간 높았다. 이러한 차이는 전분을 추출하는 과정에서 단백질과 지방 성분이 손실되었기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3. Proximate analysis of waxy rice flour and waxy rice starch

(%)				
Raw materials	Crude protein	Crude fat	Ash	Moisture
Waxy rice flour	6.55	0.38	0.13	10.4
Waxy rice starch	0.31	0.02	0.16	9.29

2) 가교결합 및 치환반응 전분의 특성분석

가. 수분함량

시료의 수분함량은 Table 4와 같다. 대부분의 시료가 9.9 - 13.9%의 수분함량을 나타내었으며, 시료들간의 수분함량의 차이는 건조시간 및 시료의 특성 차이에 의한 것으로 판단 된다.

Table 4. Moisture contents of waxy rice starches

Treatments	Moisture content (%)
Control	11.7 ± 0.1
PO 3%	12.7 ± 0.2
PO 6%	13.7 ± 0.0
PO 9%	11.5 ± 0.1
PO 12%	10.6 ± 0.2
POCl ₃ 0.002%	12.4 ± 0.6
POCl ₃ 0.004%	13.7 ± 0.1
POCl ₃ 0.006%	9.9 ± 0.1
POCl ₃ 0.008%	10.7 ± 0.0

나. 팽윤력과 용해도

PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 1 에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서는 2.2~2.3%로 일

정하다가 60℃에서 5.5%로 증가하기 시작하여 70℃에서 9.7%, 80℃에서 12.2%, 90℃에서 14.0%로 다소 완만해지며 증가하는 경향을 나타내었다. 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 20~50℃에서 2.0~2.4%로 일정하다가 60℃에서 7.0~7.9%로 증가하기 시작하여 90℃까지 22.6~32.8%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고 (Fig. 1), 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타냈으며, PO함량에 따른 팽윤력의 유의적인 차이는 보이지 않았다.

POCl₃농도를 달리한 가교화 찹쌀 전분의 팽윤력은 Fig. 2에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서는 2.2~2.3%로 일정하다가 60℃에서 5.5%, 70℃에서 9.8%로 점차 빠른 증가를 보이다가, 80℃에서 10.4%, 80℃에서 11.7%로 다소 완만해지는 경향을 나타내었다. 가교화 찹쌀 전분은 20~50℃에서 2.3~2.7%로 일정하다가 60℃에서 6.4~6.8%로 증가하기 시작하여 70℃에서 11.4~12.8%, 80℃에서 12.3~13.5%, 90℃에서 15.1~17.3%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고 (Fig. 2), 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타냈으며, POCl₃함량 차이에 따른 팽윤력은 유의적인 차이가 나타나지는 않았고 하이드록시프로필화 찹쌀 전분보다 낮은 경향을 보였다.

PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 용해도를 Fig. 3에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 용해도는 20~50℃까지 2.7~3.5%로 일정하게 증가하며 60℃에서 4.0%, 70℃에서 4.4%, 80℃에서 5.2%, 90℃에서 6.1%로 완만히 증가하는 경향을 나타내었다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 20~50℃에서 1.1~3.5%로 비교적 일정하다가 60℃에서 3.6~4.9%로 증가하기 시작하여 70℃에서 4.8~8.3%, 80℃에서 5.7~9.1%, 90℃에서 6.6~10.3%, 로 다소 빠르게 증가하는 경향을 나타내었고 (Fig. 3), PO 함량 6%, 12%에서 상대적으로 높은 용해도를 보였다.

POCl₃농도를 달리한 가교화 찹쌀 전분의 용해도를 Fig. 4에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 용해도는 20~50℃에서 2.7~3.5%로 일정하다가 60℃에서 4.0%, 70℃에서 4.6%로 점차 증가를 보이며, 80℃에서 5.5%, 90℃에서 6.1%로 다소 완만하게 증가되는 경향을 나타내었다. 가교화 찹쌀 전분은 20~50℃에서 1.6~2.9%로 다소 일정하였으며 60~90℃에서도 2.2~2.9%로 비교적 일정하였고 (Fig. 4), 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 낮은 용해도를 나타냈으며, POCl₃함량 차이에 따른 용해도는 유의적인 차이가 나타나지는 않았다. 또한, 가교화한 찹쌀 전분의 용해도는 하이드록시프로필화한 찹쌀 전분과 비교하였을

때 상반된 결과를 나타내었다.

Biliaderis 등(17)은 전분입자내의 결합력이 팽윤양상에 영향을 주어 결합정도가 강한 전분은 팽윤에 대해 강하게 저항하므로 온도 증가에 따른 팽윤력을 비교하여 상대적인 결합강도를 알 수 있다고 했다. 또 Wrong과 Leliebre(19)에 의하면 팽윤력이 전분입자내의 결정성과 상관관계를 갖는다고 하였다. 팽윤력의 차이는 전분 내부구조의 차이를 나타내며 팽윤력이 높은 것은 전분입자내의 결합력이 약하다는 것을 보여준다. 따라서 하이드록시프로필화에 의해 팽윤이 낮은 온도에서 시작된 것과 PO 함량이 높을수록 팽윤력과 용해도가 높아지는 경향을 나타낸 것은 하이드록시프로필기에 의해 찹쌀 전분 분자 내부의 일부 수소결합이 파괴되어 분자내 결합이 약해지고 친수성기인 하이드록시프로필기가 결합되는 양이 늘어났기 때문으로 생각된다. 그러나 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 경우 옥 등(20)의 연구에서 나타난 하이드록시프로필화 옥수수 전분과 비슷한 70°C 이상의 온도에서 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 높은 팽윤력과 용해도를 나타내었는데, 이는 옥수수 전분과 찹쌀 전분의 결정성과 입자 크기, amylopectin-lipid complex의 양의 차이 등에 따른 결과로 생각되며 전분의 종류에 따라 같은 변성 처리를 하였더라도 다른 결과를 나타낼 수 있다는 사실을 알 수 있었다.

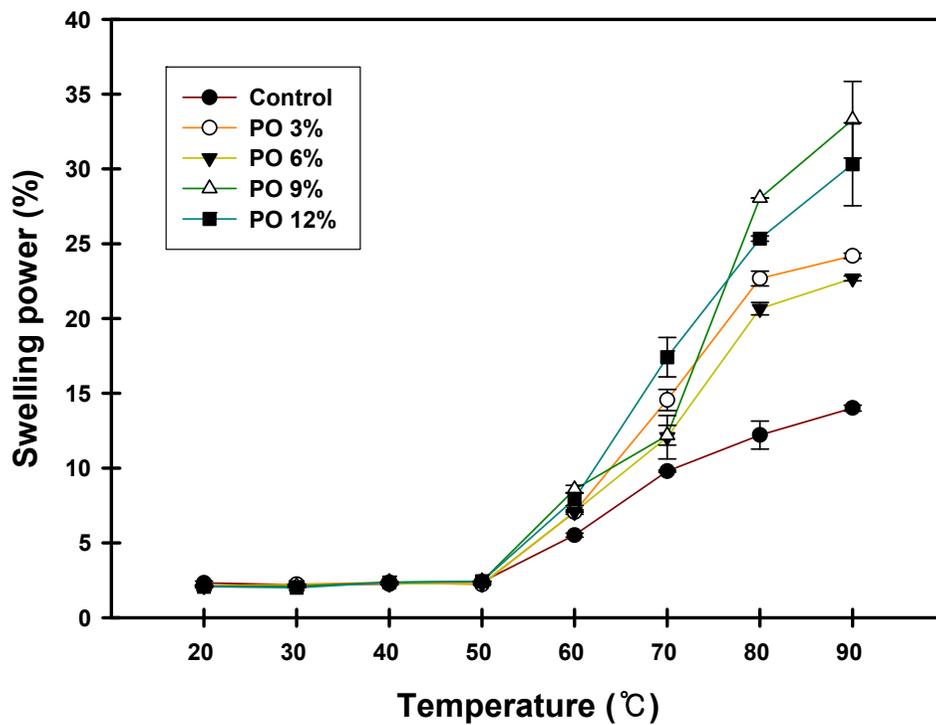


Fig. 1. Changes in swelling power of hydroxypropylated waxy rice starches.

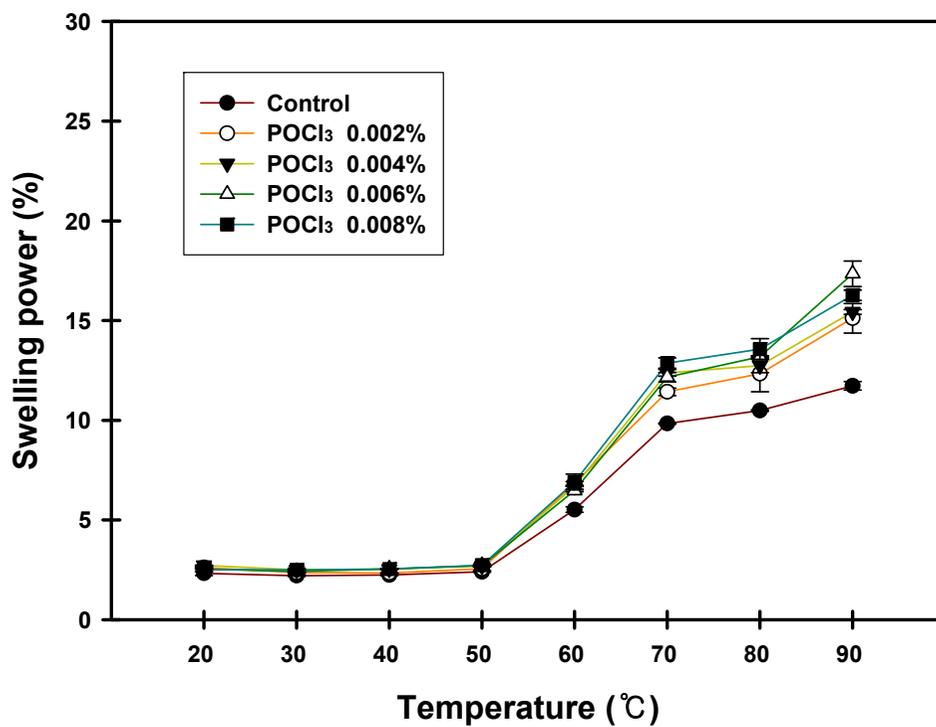


Fig. 2. Changes in swelling power of cross-linked waxy rice starches.

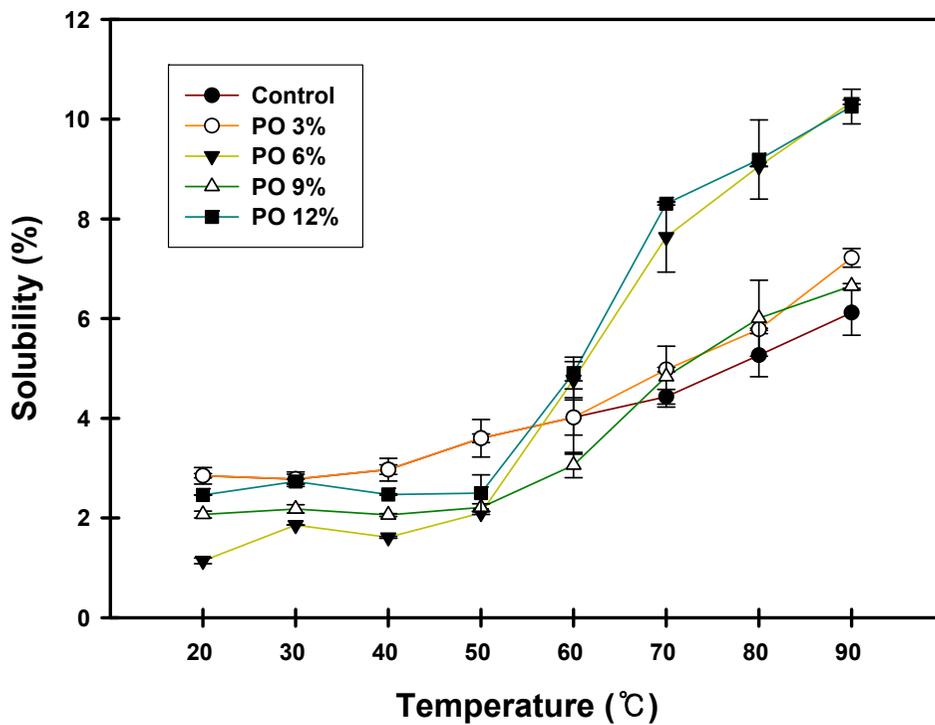


Fig. 3. Change in solubility of hydroxypropylated waxy rice starches.

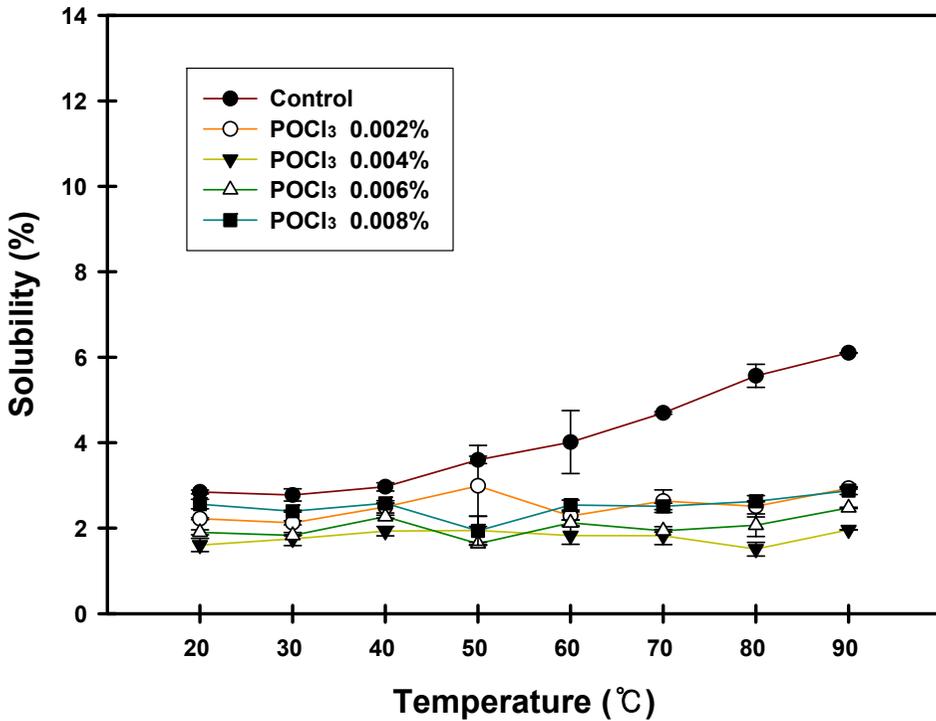


Fig. 4. Change in solubility of cross-linked waxy rice starches.

다. 등온흡습곡선

식품 속에 함유되어 있는 수분은 외부 환경 조건에 따라 수증기압 차이에 의해 이동하는데 특히 온도가 일정한 조건 하에서 물분자는 식품을 중심으로 확산과 물질 이동에 따라 일어나는 탈습 및 흡습과정을 통해 평형상태에 도달하게 된다. 이러한 평형상태 하에서 식품에 존재하는 수분함량을 평형수분함량 이라고 하며 이는 외부 상대습도의 변화에 따라 진행되는 탈·흡습과정에 따라 변화하며 이러한 상대습도변화에 따른 식품 속의 평형수분함량의 변화를 나타낸 것이 등온 흡·탈습곡선이다(21~23).

PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 전형적인 sigmoid 형의 곡선을 나타내었고 0.11~0.94 범위의 수분활성도에서 하이드록시프로필화

에 따른 차이는 나타나지 않았다.

POCl₃농도를 달리한 가교화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 가교화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 하이드록시프로필화 찹쌀전분과 마찬가지로 전형적인 sigmoid형의 곡선을 나타내었고 0.11~0.94 범위의 수분활성도에서 가교화에 따른 차이는 나타나지 않았다.

등온흡습곡선은 전분내의 결정성영역의 표면과 무정형영역에 있는 hydroxyl group과 물분자 사이의 hydrogen bonding에 의한 것으로(24), 하이드록시프로필화 및 가교화 등 화학적 변성에 따른 찹쌀전분의 수분활성도에 따른 변화는 거의 없는 것으로 판단된다.

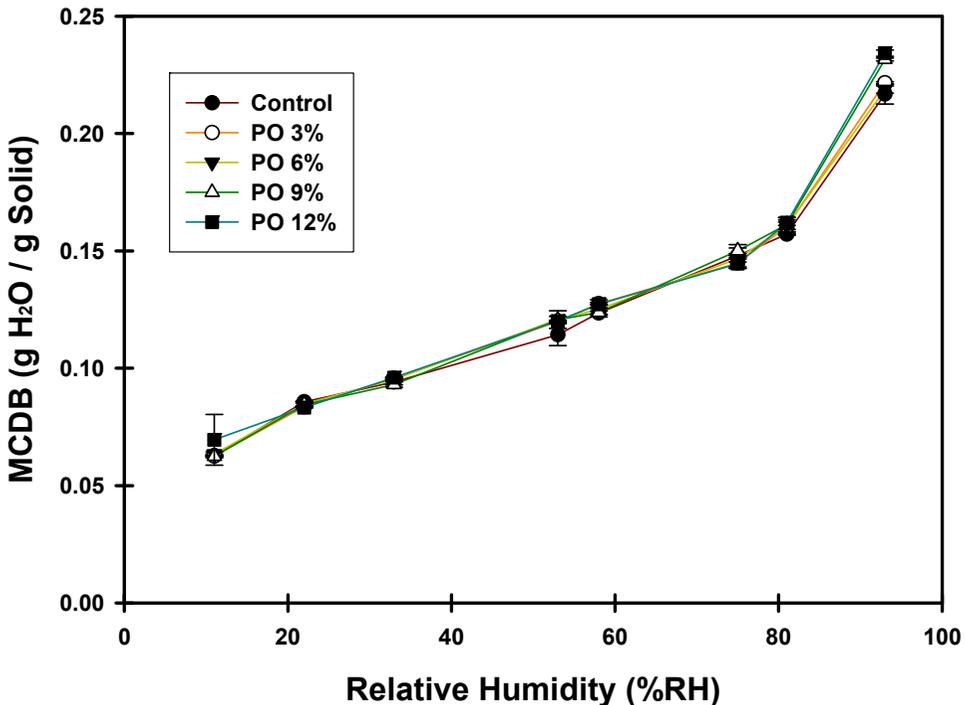


Fig. 5. Moisture sorption isotherms of hydroxypropylated waxy rice starches.

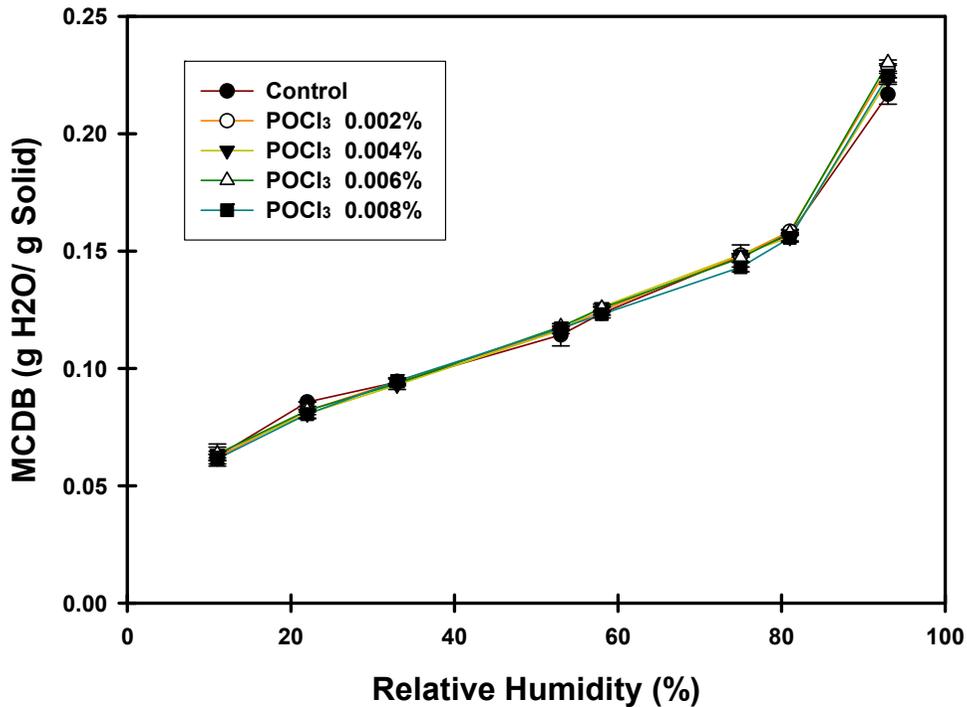


Fig. 6. Moisture sorption isotherms of cross-linked waxy rice starches.

라. X-선 회절도

일반적으로 전분입자의 결정형태와 결정화도를 비교하는데 X-선 회절도를 이용한다. 즉 X-선 회절도의 peak가 날카로울수록 결정화도가 크다는 것을 의미하며 peak의 형태로부터 A, B 및 C type로 구분한다(25). A type은 회절각도(2θ) 15°, 23°부근에서 강한 peak를 보이며 18° 부근에서 두 개의 peak를 나타내는 것으로 옥수수 전분과 같은 곡류 전분은 일반적으로 A형으로 알려진 X-선 회절도를 보여주며, 감자와 같은 근경류와 밤, 바나나 전분 등은 B형으로 알려진 X-선 회절도를 주는 것으로 회절각도(2θ) 17°부근에서 강한 peak와 22~24°에서 몇 개의 작은 peak를 나타내며 특히 5°부근에 peak를 나타내는 것이 특징이다. C형은 A형과 B형을 주는 전분들의 혼합물에 의해 얻어지는 것으로 고구마, 녹두, 완두

등이 알려져 있다(26, 27).

하이드록시프로필화 및 가교화 변성 찹쌀전분의 X선 회절도를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. 하이드록시프로필화 찹쌀전분들 모두 회절 각도(2θ) 15° , 18° 에서 2개의 peak, 23° 에서 강한 peak 을 보이는 전형적인 A형 의 회절 양상을 나타내었다. 또한, 가교화 찹쌀전분들도 하이드록시프로필화 찹쌀전분들과 마찬가지로 모두 회절 각도(2θ) 15° , 18° 에서 2개의 peak, 23° 에서 강한 peak 을 보이는 전형적인 A형 의 회절양상을 나타내었다(28). 이로부터 화학적 변형에 수반되는 조건으로는 찹쌀전분의 결정상태를 변화시키지 않는 것으로 판단된다.

Table 5와 Table 6에는 X선 회절도형으로부터 결정 부분과 비결정 부분의 면적비를 계산하여(29) 나타낸 상대적 결정화도이다. 하이드록시프로필화 찹쌀전분시료의 경우 시료들간의 유의적인 차이가 나타나지 않아 PO 함량에 따른 상대적 결정화도가 유사하였다 (Table 3). 그러나, 가교화 찹쌀전분의 경우 POCl_3 함량 증가에 따른 상대적 결정화도가 증가하는 경향을 보였다.

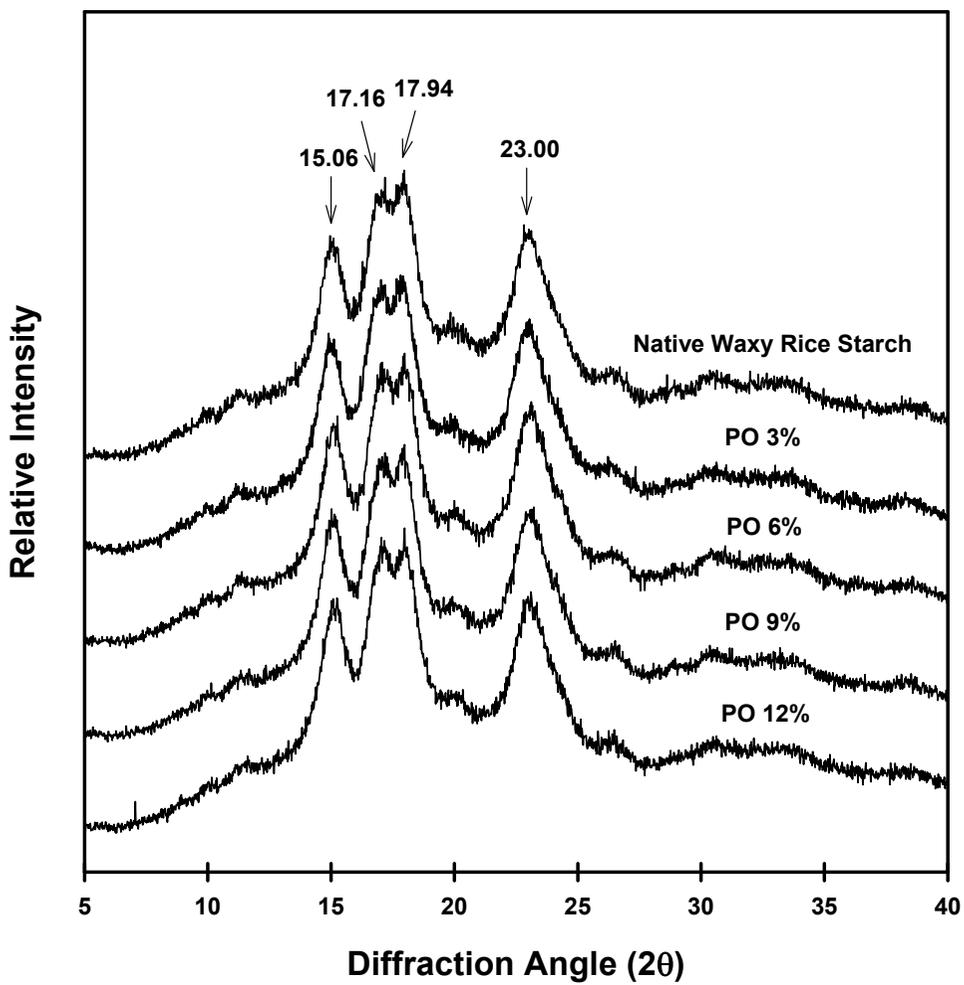


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of hydroxypropylated waxy rice starches.

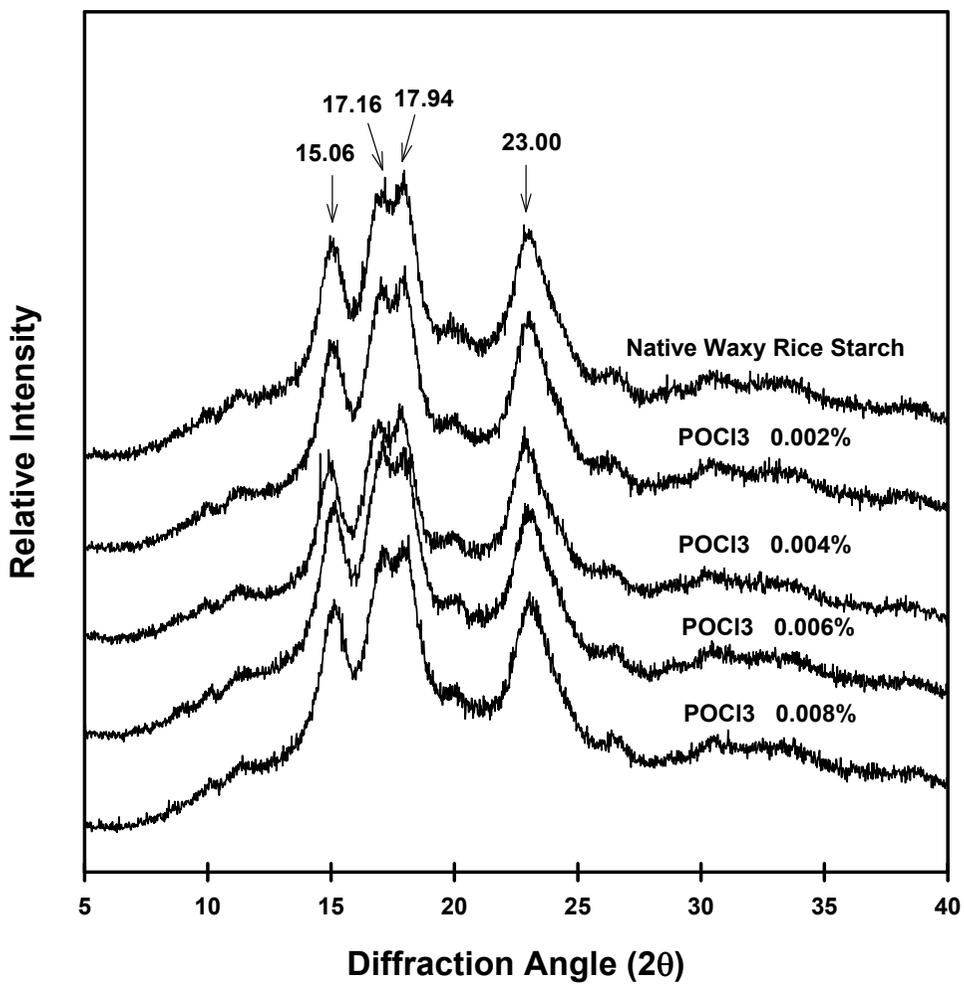


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of cross-linked waxy rice starches.

Table 5. Relative crystallinity of hydroxypropylated waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity (%)*
Native waxy rice starch	10.46±1.68
PO 3%	10.83±2.04
PO 6%	11.13±1.15
PO 9%	11.23±1.08
PO 12%	10.83±0.03

* Relative crystallinity(%) = $I_c / (I_a + I_c) \times 100$

I_a = amorphous area on the X-ray diffractogram

I_c = crystallized area on the diffractogram

Table 6. Relative crystallinity of cross-linked waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity (%)*
Native waxy rice starch	10.46±1.68
CL 0.002%	11.83±2.04
CL 0.004%	12.33±1.15
CL 0.006%	12.33±1.08
CL 0.008%	13.13±0.03

* Relative crystallinity(%) = $I_c / (I_a + I_c) \times 100$

I_a = amorphous area on the X-ray diffractogram

I_c = crystallized area on the diffractogram

2) 복합변형전분의 이화학적 특성 분석

가. 수분함량

시료의 수분함량은 Table 7과 같다. 대부분의 시료가 8.1 ~ 13.0%의 수분함량을 나타내었으며, 시료들간의 수분함량의 차이는 건조시간 및 시료의 특성 차이에 의한 것으로 판단된다.

Table 7. Moisture contents of waxy rice starches

Treatments	Moisture content (%)
Control	9.90 ± 0.98
POCl ₃ + PO 3%	8.22 ± 0.64
POCl ₃ + PO 6%	8.32 ± 1.06
POCl ₃ + PO 9%	8.13 ± 1.05
POCl ₃ + PO 12%	8.26 ± 0.79
Fungamyl	10.13 ± 0.27
Termamyl Type L	10.87 ± 0.41
Liquozyme	13.00 ± 0.11
Kleistase	11.56 ± 0.05

나. 팽윤력 및 용해도

POCl₃ (0.002%)에 PO농도(3%, 6%, 9%, 12%)를 달리 처리한 가교화 후 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 9에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서는 2.2~2.3%로 일정하다가 60℃에서 5.5%로 서서히 증가하기 시작하여 70℃에서 9.7%, 80℃에서 12%, 90℃에서 14%로 다소 완만해지며 증가하는 경향을 나타내었다. 교차변성 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 2.2~4.1%로 일정하다가 60℃에서 8~14%로 증가하기 시작하여 90℃까지 14~23%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고, 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타내었다. PO의 함량이 증가할수록 팽윤력도 비례적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

Enzyme을 달리한(Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase) 효소화 찹쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 10에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 2.3~2.9%로 일정하다가 60℃에서 5.8%로 증가하기 시작하여 70℃에서 6.8%, 80℃에서 9.8%, 90℃에서 9.8%로 다소 완만해지며 증가하는 경향을 나타내었다. 효소화 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 2.2~2.9%로 일정하다가 60℃에서 4.8~6.7%로 증가하기 시작하여 90℃까지 17~34%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고, 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타내었다. α -amylase 효소중 상업적으로 가장 많이 쓰이는 효소의 처리량을 10FAU(=KNU)로 일정하게 처리하였을 때 효소 종류의 따른 팽윤력의 차이는 Kleistase 효소가 다른 효소 (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme) 들의 비해 높은 것을 알 수 있었다.

$POCl_3$ (0.002%)에 PO농도를 달리 처리한 가교화 후 하이드록시프로필화 찹쌀 전분(교차변성 찹쌀전분)의 용해도를 Fig. 11에 나타내었다. 일반 찹쌀 전분의 용해도는 50℃까지 2.7~3.5%로 나타났고, 교차변성 찹쌀전분은 50℃까지 1.6~3.9%로 일반 찹쌀 전분에 비해 다소 낮거나 비슷한 경향을 나타내었다. 60℃에서는 일반 찹쌀 전분의 용해도와 교차변성 찹쌀 전분의 용해도 모두 높아지는 경향을 보였다. Fig. 11의 graph에서 확인 할 수 있듯이 PO의 함량에 따른 용해도의 유의적인 차이는 보이지 않았다.

Enzyme을 달리한 (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase) 효소화 찹쌀 전분의 용해도를 Fig. 12에 나타내었다. 일반전분의 용해도는 20~90℃까지 2.6~4.9%로 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 효소화 찹쌀 전분의 용해도는 20~50℃에서는 일정하다가 60℃에서 증가하기 시작하여 90℃까지 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었다. 효소 Kleistase경우는 20℃~ 50℃까지는 용해도가 1.5~2.1%로 일반 찹쌀 전분의 용해도 2.6~3.1%보다 낮았으나, 60℃부터는 용해도가 6%로 일반 찹쌀전분의 용해도보다 높아지는 경향을 보였고, 효소 Termamyl Type L, Liquozyme 경우는 20℃에서부터 용해도가 9%, 7%로 일반 찹쌀전분의 용해도 보다 크게 높은 것을 알 수 있었다.

Biliaderis 등(10)은 전분입자내의 결합력이 팽윤 양상에 영향을 주어 결합 정도가 강한 전분은 팽윤에 대해 강하게 저항하므로 온도 증가에 따른 팽윤력을 비교하여 상대적 결합 강도를 알 수 있다고 했다. 또 Wrong 과 Leliebre (11)에 의하면 팽윤력이 전분입자내의 결정성과 상관관계를 갖는다고 하였다. 팽윤력의

차이는 전분 내부구조의 차이를 나타내며 팽윤력이 높은 것은 전분입자내의 결합력이 약하다는 것을 보여준다. 그리고 Morrison(12)은 아밀로오스 및 아밀로펙틴 함량 변화에 따라 팽윤력이 변화할 수 있다고 보고하였다. 따라서 같은 화학적 변성 처리를 하였더라도 전분의 종류에 따라 다른 결과를 나타낼 수 있음을 확인할 수 있었고, 팽윤력 및 용해도 변화가 찹쌀의 유과 수침 공정 중 전분 입자의 팽윤 양상에 영향을 줄 수 있다고 생각된다.

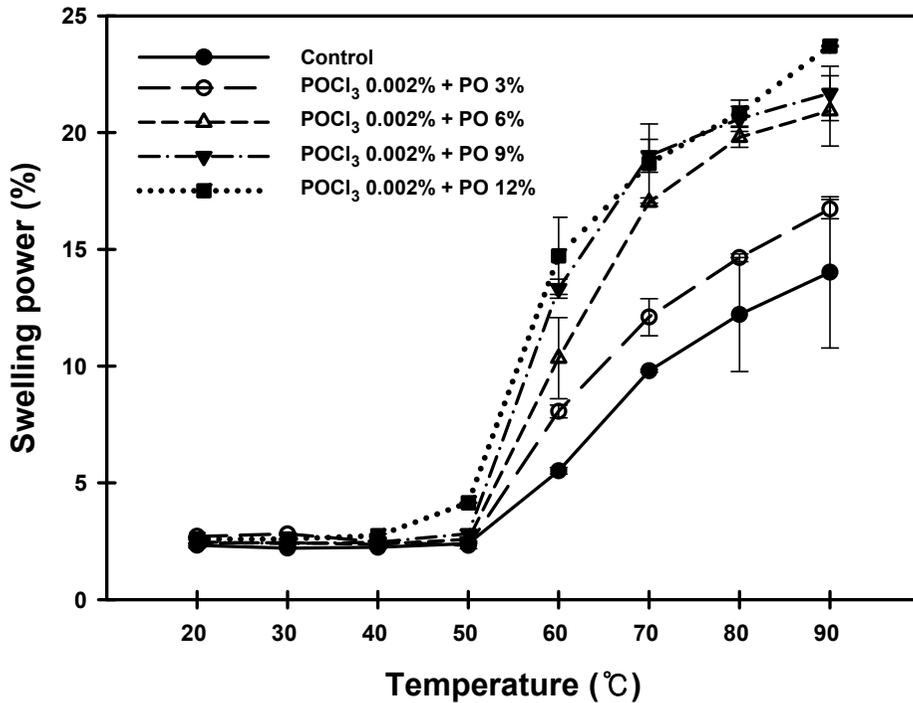


Fig. 9. Changes in swelling power of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches.

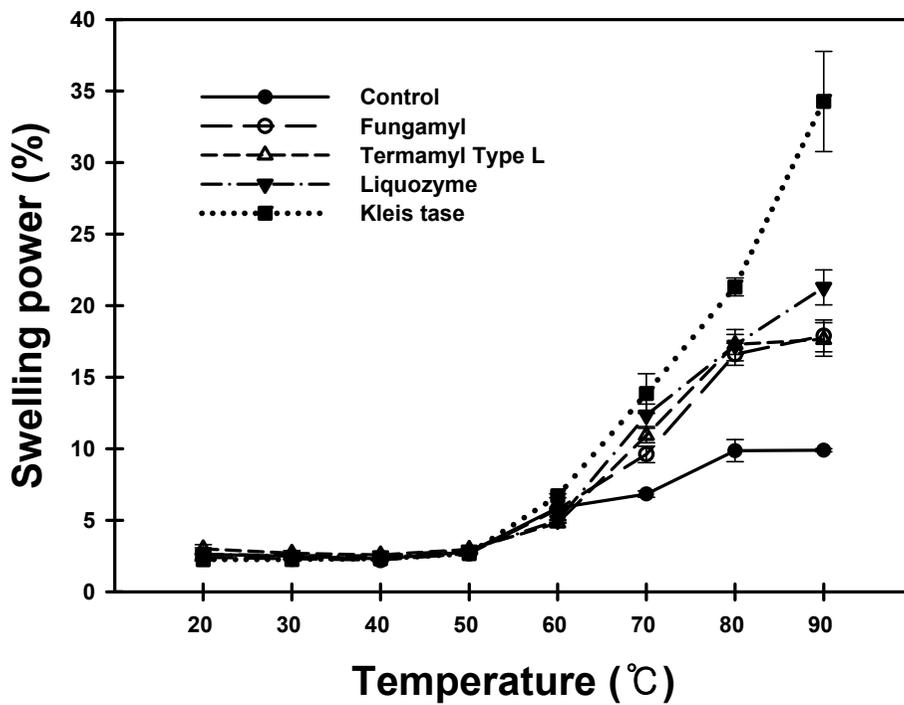


Fig. 10. Swelling power of enzymed waxy rice starches.

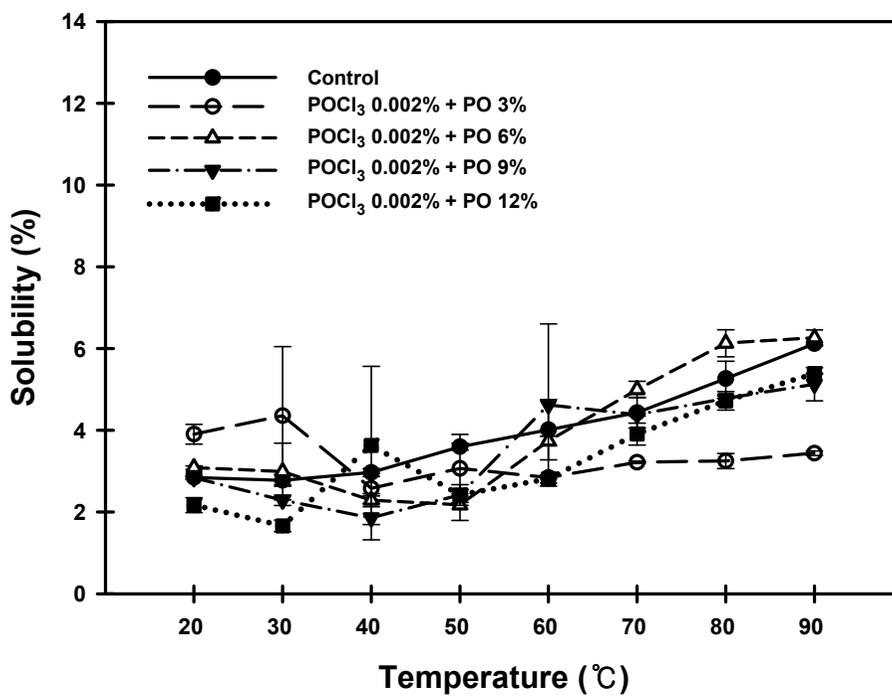


Fig. 11. Change in solubility of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches.

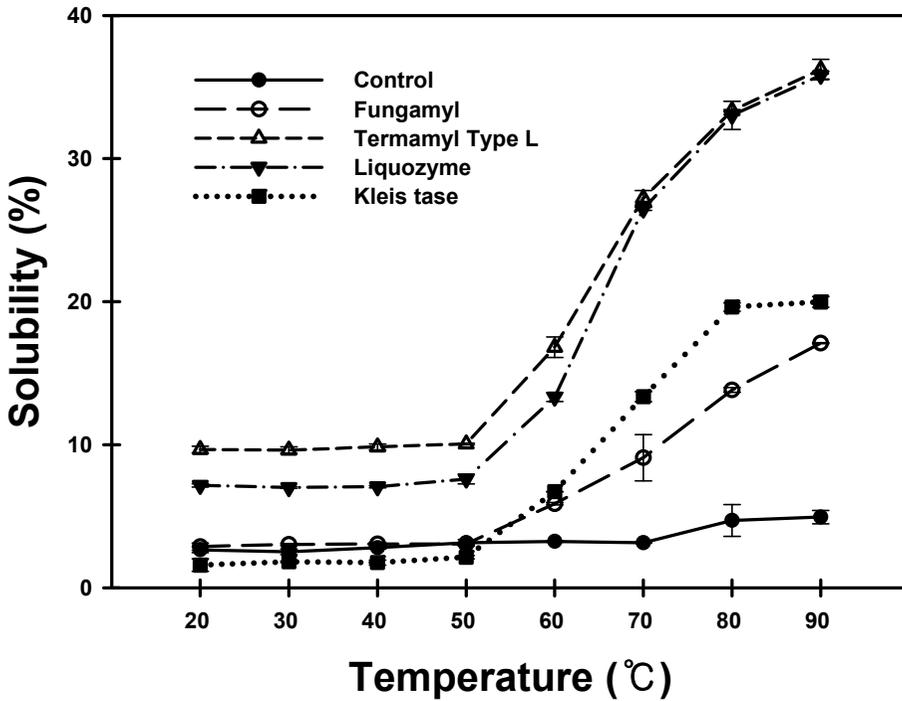


Fig. 12. Solubility of enzymed waxy rice starches.

가. 등온흡습곡선

식품 속에 함유되어 있는 수분은 외부 환경 조건에 따라 수증기압 차이에 의해 이동하는데 특히 온도가 일정한 조건 하에서 물분자는 식품을 중심으로 확산과 물질 이동에 따라 일어나는 탈습 및 흡습과정을 통해 평형상태에 도달하게 된다. 이러한 평형상태 하에서 식품에 존재하는 수분함량을 평형수분함량 이라고 하며 이는 외부 상대습도의 변화에 따라 진행되는 탈·흡습과정에 따라 변화하며 이러한 상대습도변화에 따른 식품 속의 평형수분함량의 변화를 나타낸 것이 등온 흡·탈습곡선이다(13~15).

POCl_3 (0.002%)에 PO농도를 달리 처리한 가교화 후 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 13에 나타내었다. 교차변성 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 전형적인 sigmoid형의 곡선 (Type II isotherm)을 나타내었으며 0.11~

0.94 범위의 수분활성도에서 PO 농도에 따른 차이는 나타나지 않았다. 그러나 일반참쌀 전분에 비하여 시료간의 수분 함량 변화가 줄어드는 쪽으로 변화하여 적게나마 영향을 준 것을 확인할 수 있었다.

Enzyme을 달리한(Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase) 효소화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 14에 나타내었다. 효소화 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 일반 cereal 전분에서 나타나는 전형적인 sigmoid형의 곡선(Type II isotherm)을 나타내었고 수분활성도 0.11~0.94 범위의 수분활성도에서 효소화에 따른 차이는 나타나지 않았다. 상대습도 80%이하에서는 일반참쌀전분보다 낮은 수분함량을 보였고, 80%이상인 모세관 응축영역에서 효소화에 따른 수분함량의 증가 양상을 보였다.

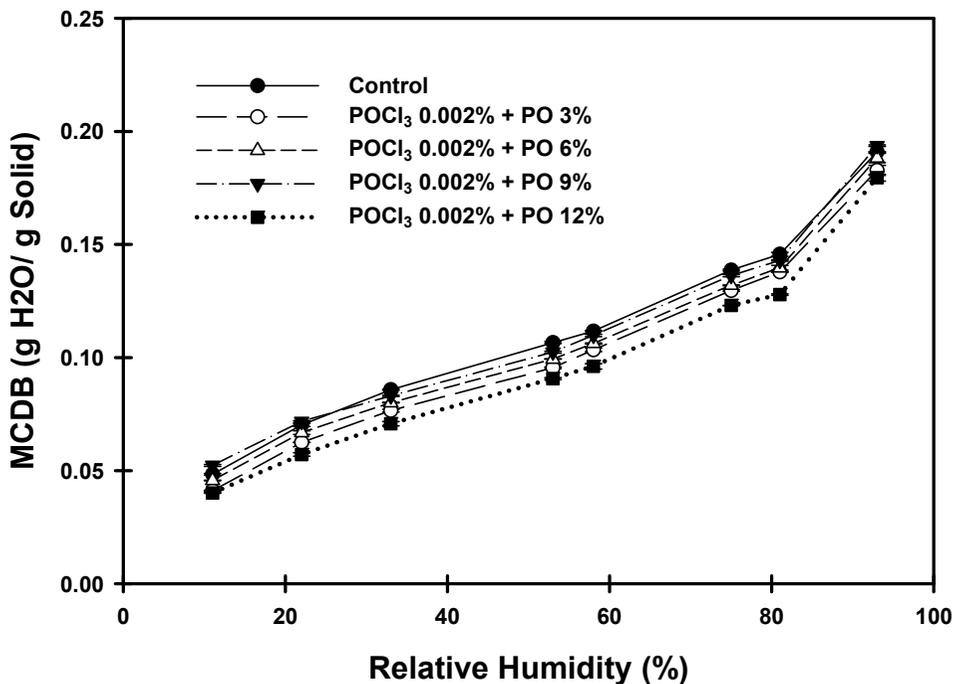


Fig. 13. Moisture sorption isotherms of hydroxypropylated waxy rice starches.

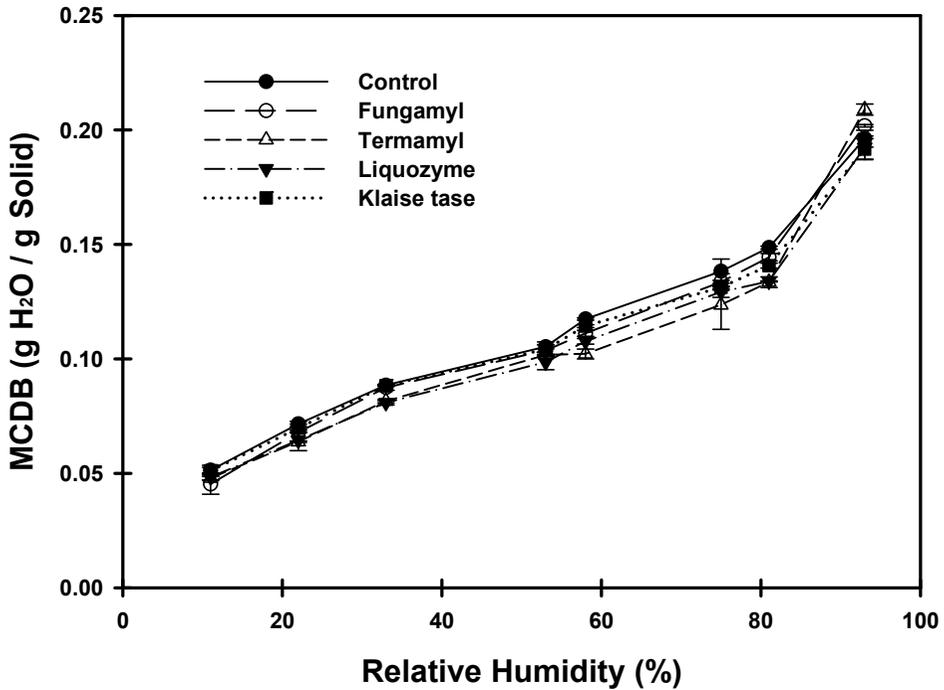


Fig. 14. Moisture sorption isotherm of enzymed waxy rice starches.

나. RVA 특성 변화

POCl₃(0.002%)를 처리한 가교화 찹쌀 전분에 PO 농도(3%, 6%, 9%, 12%)를 처리한 복합변성 찹쌀 전분의 RVA Pasting Curve를 Fig. 15에 나타내었고 RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 특성 값은 Table 7에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀전분의 경우는 호화개시온도(Pasting Temperature)가 65.3℃로 나타났고, 가교화 후 하이드록시프로필화 한 찹쌀 전분은 PO 함량 3%~12%에 따라 65.0℃, 64.8℃, 63.5℃, 60.3℃의 호화개시온도를 나타내었다. POCl₃ 0.002%와 PO가 첨가된 경우 변성되지 않은 찹쌀전분보다 낮은 호화개시온도를 나타내었으며 PO 첨가량이 증가할수록 호화개시온도가 더 낮아진 결과를 나타내었다. PO 첨가량이 증가할수록 호화개시온도가 낮아지는 것은 팽윤력이 낮은 온도에서 증가하는 것과도 같은 결과로 보여진다. 변성 전분과 같은 전분

유도체의 호화개시온도가 낮아지는 것은 전분 입자내부에 치환된 하이드록시프로필기 등의 치환체가 하이드록시그룹과 대체되어 전분 입자 내부에 존재하는 수소결합을 방해하여 구조가 약해졌기 때문으로 보고되었다(16).

RVA 분석결과 일반 찹쌀전분의 호화개시온도는 3.7분으로 나타났고, 가교화 후 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 PO함량이 증가할수록 호화개시온도가 3.6분에서 3.2분으로 감소하였으며 모두 일반 찹쌀 전분보다 낮은 수치를 나타냈다. 일반 찹쌀전분의 최고점도(Peak Viscosity)는 195 RVU로 나타났고, 가교화 후 하이드록시프로필화 한 찹쌀 전분의 경우 268 ~ 326 RVU로 모두 일반 찹쌀 전분보다 최고점도가 높았다. 이는 가교화 후 하이드록시프로필화 찹쌀전분이 일반 찹쌀 전분보다 팽윤력이 높아진 결과와 같은 결과라 하겠다. 최고 점도와 95℃에서 2.5분간 유지시킨 후의 점도간 차이를 나타내는 Break down의 경우 일반 찹쌀 전분이 111 RVU로 나타났고, 가교화 후 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 124 ~ 165 RVU로 일반 찹쌀 전분보다 높은 수치를 나타내었고 PO 함량이 증가할수록 Break down 수치 또한 증가하였다. 냉동 후 점도가 상승하는 정도를 나타내는 Setback의 경우 일반 찹쌀 전분은 23 RVU로 나타났고 가교화 후 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 33 ~ 41 RVU로 높아졌는데 이는 Holding strength가 높은 값을 나타났음에도 Final viscosity가 많이 증가하여 이러한 결과를 나타냈다.

가교화에 따른 찹쌀 전분의 이화학적 성질에 변화를 주는 요인은 찹쌀전분의 가교화 형성으로 인해 점도가 증가하게 되나, PO함량의 증가에 따른 Pasting Temperature의 감소 및 점도가 적게 상승한 이유는 전분 입자내의 가교화를 hydroxypropyl기가 치환이 되면서 전분 입자간의 공유결합을 파괴시켜 준 것으로 생각되어 진다. 1시간 반응시간에 따른 효소의 종류(Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase)를 달리한 효소화 찹쌀 전분의 RVA pasting curve를 Fig. 16에 나타내었고 RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 분석 결과를 Table 8에 나타내었다. 호화 개시 온도란 RVA pasting curve에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점에서의 온도로, 본 실험에서는 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 경우 65.2℃로 나타났으며, 각기 효소로 변성처리를 한 효소화 전분의 경우 65.4 ~ 68.6℃로 호화개시 온도가 일반 찹쌀전분에 비하여 다소 높아지는 경향을 보였다. 효소 처리한 전분의 호화개시 온도가 높아지는 것은 효소 처리에 의해서 전분의 상태가 더 안정화 되었다는

것으로 각각의 α -amylase 분해 강도가 다른 효소처리가 가지 결합인 α -1,4을 분해 해 준다. 이로 인해 주 결합인 α -1,6결합이 안정화 되면서 호화 시키는 데에는 더 많은 에너지가 필요하게 된 것으로 생각 되어진다. Uriyapongson 등(17)은 조사한 호화개시 온도가 쌀 전분이 가장 낮고, 밀 전분, 감자 전분, 옥수수 전분, 찹옥수수 전분, 아마란스 전분의 순으로 호화개시온도가 높았다고 보고하였다.

일반 찹쌀 전분의 최고 점도는 197 RVU로 나타났으며, 효소화 처리 찹쌀 전분은 각기 강도가 다른 분해효소에 따라 27 ~ 126 RVU 로 일반 찹쌀전분보다 낮은 점도를 나타냈으나 효소간에 따른 유의적인 차이는 없었다. 이는 효소화 처리 찹쌀 전분이 일반 찹쌀 전분보다 팽윤력 및 용해도가 높아진 것과 α -amylase 효소에 의한 가지 결합의 분해로 인한 당화도가 증가되어 지면서, 점도가 낮아진 결과라 하겠다. 최고 점도와 95℃에서 50℃로 냉각시킬 때에 전분입자가 붕괴되기 쉬운 정도를 나타내는 breakdown의 경우 일반 찹쌀 전분이 114 RVU로 나타났으나, 효소화 처리 찹쌀 전분은 분해 강도가 다른 효소 처리에 따라 15 ~ 59 RVU로 나타났다. 이 경우 Fungamyl과 Kleistase가 다소 높게 나왔으나, 일반 찹쌀 전분보다 효소화 처리한 찹쌀 전분이 낮게 나타났으며 효소 처리한 찹쌀 전분간의 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 이는 효소화 처리에 의한 찹쌀 전분이 내전단성, 내열성의 새로운 성질을 갖게 된 것으로 생각되며 그 외 요소를 보면 결합력이 강해지면서 break down이 감소한 것으로 생각된다. 냉각 후 점도가 상승하는 정도(노화의 정도)를 나타내는 Setback의 경우 효소화 처리 찹쌀 전분이 3.5 ~ 17.5 RVU 로 일반 찹쌀 전분의 23 RVU 보다 감소하는 경향을 보였다. 즉, 가지 결합의 분해로 효소화가 아밀로펙틴의 노화도를 감소시킨 것으로 생각 되어진다.

점도가 가열에 의해 감소하다가 95℃에서 2.5분 유지 후 냉각시키면서 점도가 다시 증가하는 점인 holding strength은 최저 점도를 나타낸다. 이 경우 일반 찹쌀 전분은 83 RVU 이고 효소화 처리 찹쌀 전분은 7 ~ 67 RVU 를 나타내었다. 특히 Liquozyme 효소 처리한 찹쌀 전분은 7 RVU 로 일반 찹쌀 전분과 많은 차이를 보이고 있다. 이는 앞서 전분의 팽윤력의 차이가 전분 내부구조의 차이를 나타내며 팽윤력이 높은 것은 전분입자내의 결합력이 약하다는 것을 보여준다. RVA 최대 점도값이 낮은 경향을 띄는 것으로 보아 효소에 의해 액화 상태가 많이 진행되었다고 판단되며 이에 따라서 팽윤력이 높아졌다고 생각 되어진다.

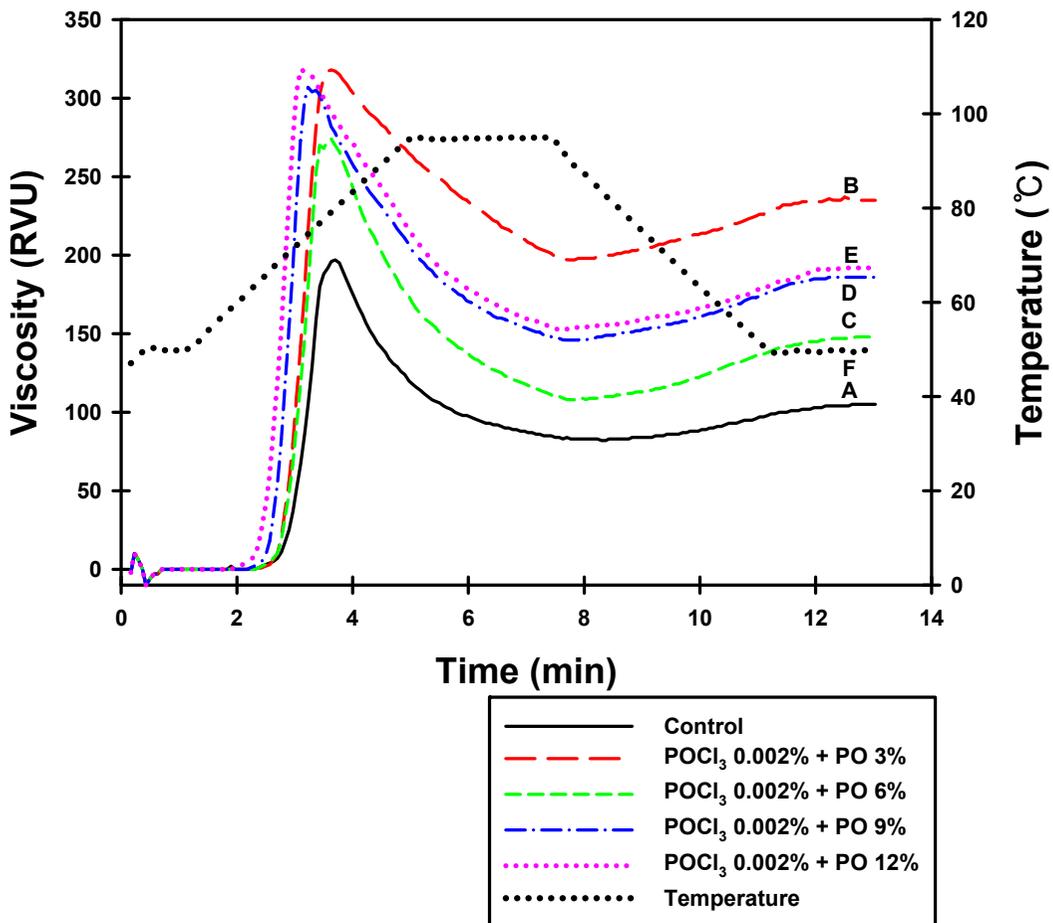


Fig. 15. RVA pasting properties of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches. (A) Control, (B) POCl₃ 0.002% + PO 3%, (C) POCl₃ 0.002% + PO 6%, (D) POCl₃ 0.002% + PO 9%, (E) POCl₃ 0.002% + PO 12%, (F) Temperature.

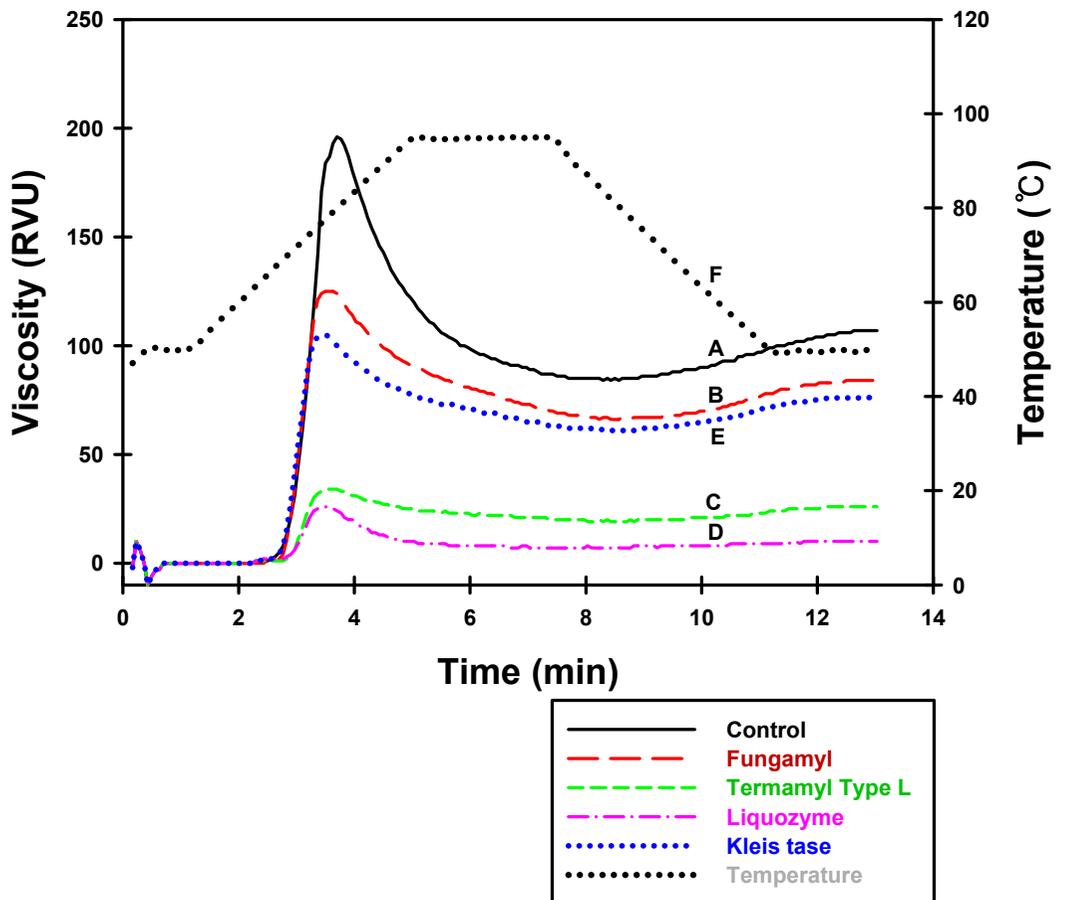


Fig. 16. RVA pasting properties of enzymed waxy rice starches. (A) Control, (B) Fungamyl, (C) Termamyl Type L, (D) Liquozyme, (E) Kleistase, (F) Temperature.

Table 7. RVA paste properties of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches

Sample	Pasting Temperature (°C)	Peak		Holding strength (RVU)	Final viscosity (RVU)	Break down (RVU)	Setback (RVU)	
		Viscosity (RVU ^{**})	Time (min)					
Control	65.3±0.2 ^{a*}	195±2 ^d	3.7±0.02 ^a	84±2 ^e	107±2 ^e	111±4 ^d	23±1 ^c	
POCl ₃ PO(%) (%)	3	65.0±0.3 ^a	317±2 ^b	3.6±0.03 ^b	184±3 ^a	234±3 ^a	124±3 ^c	41±4 ^a
	6	64.8±0.2 ^a	268±6 ^c	3.6±0.04 ^b	108±1 ^d	146±1 ^d	160±6 ^{ab}	38±1 ^a
	9	63.5±0.4 ^b	310±4 ^b	3.3±0.03 ^c	152±4 ^c	189±2 ^c	158±5 ^b	37±2 ^{ab}
	12	60.3±1.0 ^c	326±7 ^a	3.2±0.06 ^d	161±7 ^b	194±3 ^b	165±1 ^{ab}	33±6 ^b

* Values followed by the same letter in the same column are not significantly different (p<0.05).

** RVU : Rapid Visco-analyzer Units.

Table 8. RVA paste properties of enzymed waxy rice starches

Sample	Pasting	Peak		Holding strength (RVU)	Final viscosity (RVU)	Break down (RVU)	Setback (RVU)
	Temperature (°C)	Viscosity (RVU ^{**})	Time (min)				
Control	65.2±0.4 ^{c*}	197±1 ^a	3.7±0.0 ^a	83±1 ^a	106±1 ^a	114±2 ^a	23.0±0.0 ^a
Enzyme	Fungamyl	65.4±0.5 ^c	126±1 ^b	3.4±0.0 ^b	67±1 ^b	84±0 ^b	17.5±0.7 ^b
	Termamyl	68.3±0.3 ^a	34±1 ^d	3.5±0.0 ^b	19±1 ^d	26±1 ^d	7.0±0.0 ^d
	Liquozyme	68.6±0.3 ^a	27±1 ^e	3.4±0.0 ^b	7±0 ^e	11±1 ^e	20±1 ^d
	Kleistase	66.6±0.1 ^b	106±1 ^c	3.5±0.1 ^b	61±0 ^c	77±1 ^c	45±1 ^c

* Values followed by the same letter in the same column are not significantly different (p<0.05).

** RVU : Rapid Visco-analyzer Units.

다. 열적 특성

가교화 후 하이드록시프로필화(교차변성) 찹쌀 전분의 열적 특성을 나타내는 DSC thermogram은 Fig. 17에 나타내었으며, thermogram에서 구한 열적 특성 값은 Table 9에 표시하였다. 일반 찹쌀 전분의 호화개시온도(T_0)는 54.3°C 이었으나 $POCl_3$ 0.002% 반응 후 PO함량 3%~12%를 반응시키면서 호화개시온도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 그러나 함량에 따른 유의적 차이는 보이지 않았다. 9%, 12%에서 각각 52.9°C와 49.0°C로 나타나 일반 찹쌀 전분에 비해 호화개시온도가 낮아지는 경향이 나타났다. 이것은 앞에서 언급한 일반 찹쌀 전분보다 변성시킨 전분의 팽윤이 일찍 시작되는 특성과 일치하는 경향과 일치한다. 최대호화온도(T_p)의 경우 일반 찹쌀 전분은 67.8°C이고, 가교화 후 하이드록시프로필화한 찹쌀 전분은 3%에서는 67.8°C, 6%에서는 68.3°C로 비슷하였으며, 9%에서는 66.0°C, 12%에서는 63.7°C으로 최대호화 온도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 호화종결온도(T_c)의 경우 일반 찹쌀 전분은 82.4°C이고 가교화 후 하이드록시프로필화한 찹쌀 전분은 $POCl_3$ 0.002% 반응 후 PO함량 3%에서는 80.3°C이고, 6%에서는 82.7°C, 9%에서는 82.1°C, 12%에서는 80.9°C로 일반 찹쌀 전분에 비해 낮

은 온도를 보여준다. $\Delta T(T_o - T_c)$ 를 살펴보면, $POCl_3$ 0.002% 반응 후 PO함량에 따른 호화개시온도와 호화종결온도는 일반 찹쌀 전분의 경우보다 낮아지는 경향을 있지만, ΔT 의 값은 낮은 온도 쪽으로 전체적인 이동이 있었을 뿐 결과적으로 유의적인 차이는 없는 것으로 나타났다. 호화 엔탈피(ΔH)는 일반찹쌀전분이 14.6J/g이고, $POCl_3$ 0.002% 반응 후 PO함량에 따른 호화엔탈피를 측정한 결과 3%에서는 13.0J/g, 6%에서는 14.0J/g, 9%에서는 15.6J/g, 12%에서는 15.2J/g로 PO함량의 증가에 따른 호화 엔탈피값이 증가하는 경향이 나타내었으나 이들간의 유의적인 차이는 없었다. Yook 등(18)은 쌀가루 실험을 통해 호화개시온도, 최대 호화온도, 호화종결온도와 호화엔탈피를 낮출 수 있다고 보고하였다. 찹쌀전분의 경우 성분상의 차이로 인해 가교화 후 하이드록시프로필화를 통하여 의한 호화개시온도는 낮출 수 있음을 보여주었으나 가교화가 먼저 일어남으로써 무정형부분에 강한 공유결합을 형성하여 하이드록시프로필화가 덜 이루어진 것으로 생각된다.

1시간 반응시간에 따른 효소의 종류(Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase)를 달리한 효소화 찹쌀 전분의 DSC thermogram에서 구한 열적 특성 값은 Table 10에 표시하였다. 일반 찹쌀 전분의 경우 호화개시온도(T_o)는 54.3°C였으나, 효소화 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl에서는 56.0°C, Termamyl에서는 59.7°C, Liquozyme에서는 54.7°C, Kleistase에서는 53.3°C로 나타나는 것으로 보아 효소처리가 호화개시온도를 낮추어주는 영향을 준다고 추측할 수 있다. 최대호화온도(T_p)의 경우에는 일반 찹쌀 전분은 67.8°C이고, 효소화 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl에서는 69.6°C, Termamyl에서는 72.3°C, Liquozyme에서는 72.7°C, Kleistase에서는 67.9°C로 일반찹쌀보다 증가하였다. 호화종결온도(T_c)의 경우 일반 찹쌀 전분은 82.4°C이고, 효소화 찹쌀전분의 경우 효소 Fungamyl에서는 86.1°C, Termamyl에서는 85.6°C, Liquozyme에서는 86.4°C, Kleistase에서는 85.1°C 로 역시 증가하였다. 호화엔탈피는 일반 찹쌀 전분이 14.6J/g, 효소화 찹쌀전분의 경우 Fungamyl에서는 18.5J/g, Termamyl에서는 13.7J/g, Liquozyme에서는 17.4J/g, Kleistase에서는 19.5J/g로 나타났다. Termamyl 을 제외하고는 효소화 찹쌀 전분이 일반 찹쌀 전분보다 높은 값을 나타내었다. 따라서 효소화를 통하여 호화개시온도, 최대호화온도, 호화종결온도와 호화엔탈피를 높아질 수 있음을 보여주었다. Uriyapongson 등 (17)은 DSC로 조사한 호화개시 온도가 쌀전분이 가장 낮고, 밀전분, 감자전분, 옥수수전분, 찹옥

수수전분, 아마란스 전분의 순으로 호화개시온도가 높았다고 보고하였다.

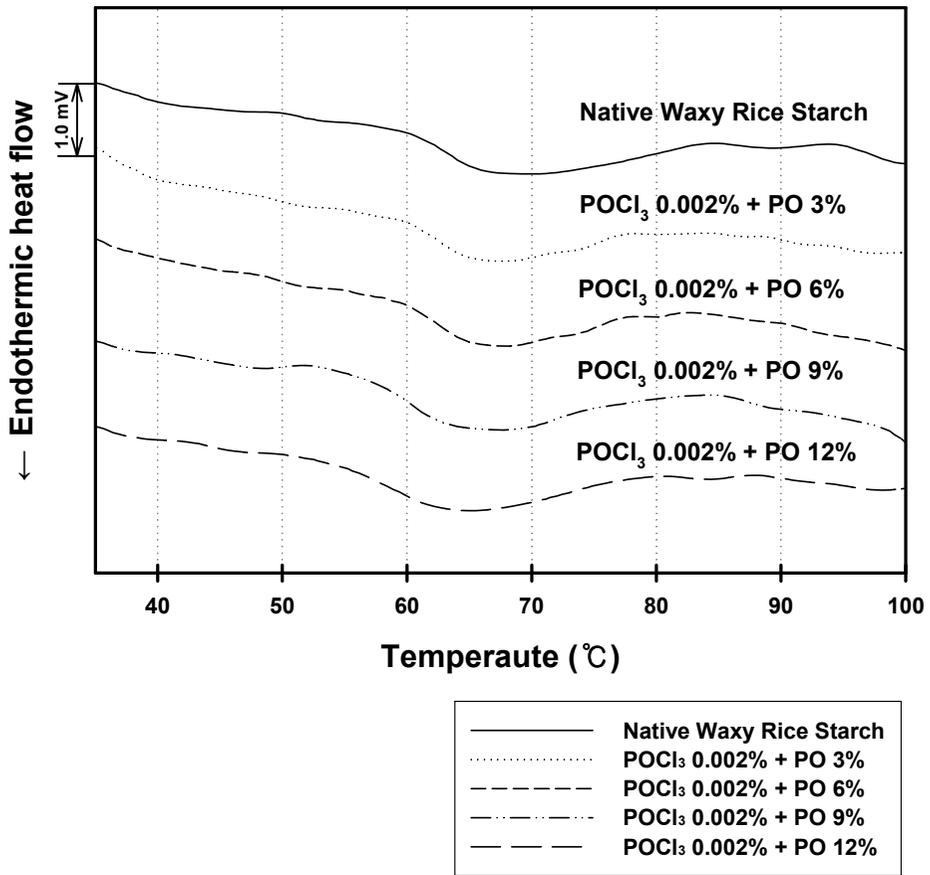


Fig. 17. Differential scanning calorimetric thermograms of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches.

Table 9. Differential scanning calorimetric characteristics of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches

Sample	Melting temperature(°C)			$\Delta T^{4)}$	$\Delta H^{5)}$	
	$T_0^{1)}$	$T_P^{2)}$	$T_C^{3)}$			
Control	54.3±2.1 ^{a*}	67.8±0.3 ^a	82.4±3.0 ^a	28.1±5.0 ^a	14.6±2.2 ^a	
POCl ₃ (%) PO (%)						
0.002	3	55.2±0.6 ^a	67.8±0.3 ^a	80.3±0.0 ^a	25.1±0.7 ^a	13.0±1.2 ^a
	6	54.9±2.0 ^a	68.3±1.0 ^a	82.7±2.8 ^a	27.8±4.8 ^a	14.0±4.1 ^a
	9	52.9±0.5 ^{ab}	66.0±1.2 ^{ab}	82.1±0.7 ^a	29.2±0.8 ^a	15.6±0.9 ^a
	12	49.0±1.0 ^b	63.7±0.6 ^b	80.9±2.3 ^a	31.9±3.3 ^a	15.2±2.5 ^a

* Means with the same letter are not significantly different (p<0.05).

1) T_0 , onset temperature; 2) T_P , peak temperature; 3) T_C , completion temperature; 4) ΔT , $T_C - T_0$; 5) ΔH , crystal melting enthalpy.

Table 10. Differential scanning calorimetric characteristics of enzymed waxy rice starches

Sample	Melting temperature(°C)			$\Delta T^{4)}$	$\Delta H^{5)}$	
	$T_0^{1)}$	$T_P^{2)}$	$T_C^{3)}$			
Control	54.3±2.1 ^{a*}	67.8±0.3 ^a	82.4±3.0 ^a	28.1±5.0 ^a	14.6±2.2 ^a	
Enzyme	Fungamyl	56.0±1.0 ^b	69.6±0.5 ^b	86.1±2.1 ^a	30.1±1.2 ^a	18.5±3.2 ^a
	Termamyl	59.7±0.3 ^a	72.3±0.2 ^a	85.6±0.9 ^a	25.9±1.2 ^a	13.7±1.6 ^a
	Liquozyme	54.7±1.6 ^b	72.7±0.7 ^a	86.4±1.4 ^a	31.7±3.1 ^a	17.4±2.7 ^a
	Kleistase	53.3±1.1 ^b	67.9±0.6 ^c	85.1±2.3 ^a	31.8±2.6 ^a	19.5±2.1 ^a

* Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$). 1) T_0 , onset temperature; 2) T_P , peak temperature; 3) T_C , completion temperature; 4) ΔT , $T_C - T_0$; 5) ΔH , crystal melting enthalpy.

라. X-선 회절도

X선 회절에 의해서 가교화후 하이드록시프로필화한 찹쌀전분의 구조를 조사해 본 결과를 Fig. 18에 나타내었으며, 상대적 X선 결정화도는 회절도형 으로부터 Komiya방법(9)에 따라 무정형부분 (Aa)과 크리스탈화부분 (Ac)으로 나누어 전체 면적분에 크리스탈화 면적을 상대적 결정화도로 Table 11에 나타내었다. 가교화후 하이드록시프로필화한 찹쌀전분들은 일반찹쌀과 변성전분 모두 회절 각도(2θ) 15°, 17°에서 2개의peak, 23°에서 강한 peak를 보이는 전형적인 A형 의 회절양상을 나타내었다. 교차변성한 찹쌀전분의 상대적 결정화도를 확인하여본 결과 시료들간의 유의적인 차이가 나타나지 않았으며, PO 함량에 따른 상대적 결정화도가 유사하였다.

X선 회절에 의해서 효소를 달리한 (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase) 찹쌀전분의 X선 회절도를 Fig. 19에 나타내었으며, 상대적 X선 결정화도는 회절도형 으로부터 Komiya방법(9)에 따라 상대적 결정화도로 Table 12에 나타내었다.

X선 회절에 의해서 효소를 달리한(Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme,

Kleistase) 찹쌀전분의 구조를 조사해 본 결과 찹쌀전분들 모두 회절 각도(2θ)에서 15° , 17° 에서 2개의 peak, 23° 에서 강한 peak를 보이는 전형적인 A형의 회절양상을 나타내었다. 효소화 찹쌀전분 시료의 경우 시료들간의 유의적인 차이가 나타나지 않았으며, 효소에 따른 상대적 결정화도가 유사하였다.

Baek 등(19)은 찹쌀 및 Non-찹쌀의 파우더 및 gel화 상태의 결정화도를 연구하였다. 그 결과 파우더 형태에서는 같은 형태의 Peak를 보이다가 시간에 따라 겔화가 진행될수록 무정형 상태로 변화됨을 보여주었다. 즉 본 실험과 같이 일반 찹쌀전분과 효소화 찹쌀전분의 powder 상태에서는 결정화도에 영향을 주지 않는다는 결과로 이 실험에서도 거의 나타나지 않았음을 알 수 있다.

이같은 결과 효소화가 회절 pattern 영역에는 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었으며, 교차변성 및 효소화가 크리스탈 영역보다는 무정형 영역에 영향을 준 것으로 미루어 짐작할 수 있다.

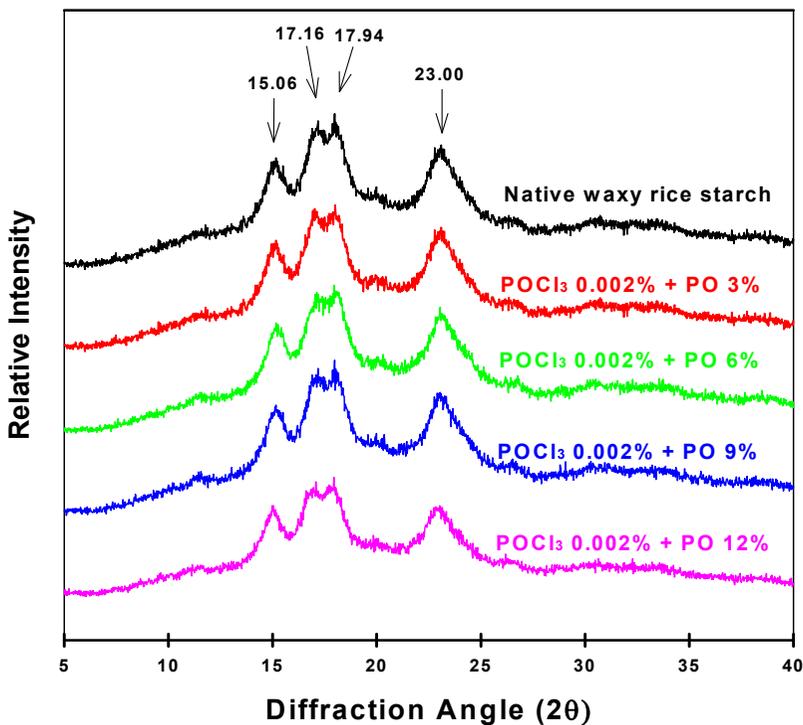


Fig. 18. X-ray diffraction patterns of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches.

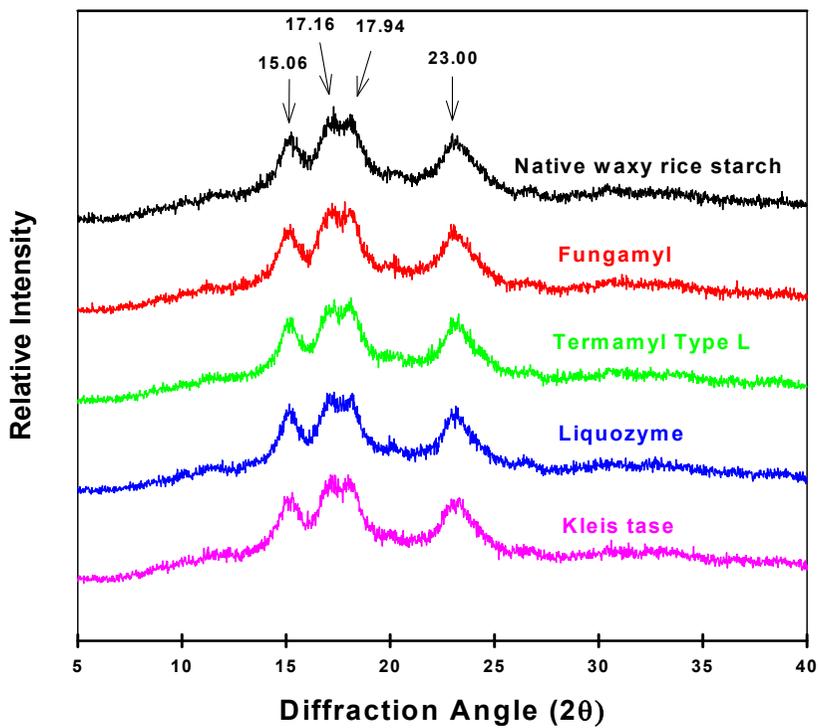


Fig. 19. X-ray diffraction patterns of enzymed waxy rice starches.

Table 11. Relative crystallinity of cross-linked hydroxypropyl waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity (%)*
Native waxy rice starch	11.08 ± 0.17 ^a
POCl ₃ 0.002% + PO 3%	11.18 ± 0.17 ^a
POCl ₃ 0.002% + PO 6%	10.95 ± 0.07 ^a
POCl ₃ 0.002% + PO 9%	11.00 ± 0.14 ^a
POCl ₃ 0.002% + PO 12%	10.87 ± 0.04 ^a

* Relative crystallinity(%) = $I_c / (I_a + I_c) \times 100$.

I_a = amorphous area on the X-ray diffractogram.

I_c = crystallized area on the diffractogram.

Table 12. Relative crystallinity of enzymed waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity (%)*
Native waxy rice starch	12.04 ± 0.06 ^a
Fungamyl	12.08 ± 0.12 ^a
Termamyl Type L	11.62 ± 0.39 ^a
Liquozyme	12.10 ± 0.28 ^a
Kleistase	11.64 ± 0.51 ^a

* Relative crystallinity(%) = $I_c / (I_a + I_c) \times 100$.

I_a = amorphous area on the X-ray diffractogram.

I_c = crystallized area on the diffractogram.

3) WMFH 처리전분의 이화학적 특성 분석

참쌀전분의 WMFH 처리효과를 분석하기 위하여 참쌀전분의 농도(10~30%), 처리압력(15,000~25,000 psi) 및 순환횟수(3~5 recycle) 등의 변수 공정변수에 따른 3 factor × 3 level 실험설계에 의하여 Table 13과 같이 실시하였으며, 실험에 사용한 장치는 Fig. 20과 같다.

Table 13. Experimental design (3 factors×3 levels) for the high pressure microfluidization process of waxy rice starch

Variables Expt. No.	Independent Variables					
	Coded value			Uncoded value		
	X ₁	X ₂	X ₃	x ₁	x ₂	x ₃
1	-1	-1	-1	10	15,000	3
2	-1	+1	+1	10	25,000	5
3	+1	+1	-1	30	25,000	3
4	+1	-1	+1	30	15,000	5
5	+1	-1	-1	30	15,000	3
6	-1	+1	-1	10	25,000	3
7	-1	-1	+1	10	15,000	5
8	+1	+1	+1	30	25,000	5
9	-1	0	0	10	20,000	4
10	0	0	0	30	20,000	4
11	0	-1	0	20	15,000	4
12	0	0	0	20	25,000	4
13	0	0	-1	20	20,000	3
14	0	0	0	20	20,000	5
15	0	0	0	20	20,000	4
16	0	0	0	20	20,000	4

X₁, concentration of starch; X₂, pressure; X₃, No of passes.



Fig. 20. High pressure microfluidization for the treatment of waxy rice starch.

본 연구에 있어서 WMFH의 처리는 현행 유과생산 공정중 침지공정을 대체하기 위한 개선공정의 한가지 방안으로 시도하였는데, WMFH 처리 후 찹쌀전분의 특성을 현행 침지공정중 일어나는 전분의 물리적 및 생화학적 손상정도 및 물성에 근접할 수 있는 조건을 검토하였다. 찹쌀전분의 WMFH 처리시 전분의 농도 10%는 전분의 물리적 손상이 크게 발생하지 않았는데, 이것은 WMFH 처리공정은 고압이 형성된 공간에서 짧은 시간내에 고체입자간의 충돌에 의하여 혼합, 균질화 및 물리적 변형을 유도할 수 있기 때문에 단위 공간에 일정 농도의 고체입자가 공급되어야 하는 것을 알 수 있다. 또한, WMFH 처리시 반응 chambers내의 압력과 순환 횟수도 찹쌀전분의 손상정도에 크게 영향을 미치는 사실을 확인하였다.

Fig. 21은 전분농도/압력/순환횟수에 따른 처리구 1(10/15,000/3), 처리구 3(30/25,000/3) 및 처리구 8(30/25,000/5)의 전분 손상도를 나타낸 것인데, 전분의 농도와 압력 및 순환횟수에 비례하여 전분손상도가 증가하는 것을 알 수 있다. 본 연구의 WMFH 처리조건 범위내에서 전분 손상도는 처리구 8의 12.1%가 최고값을 보였다.

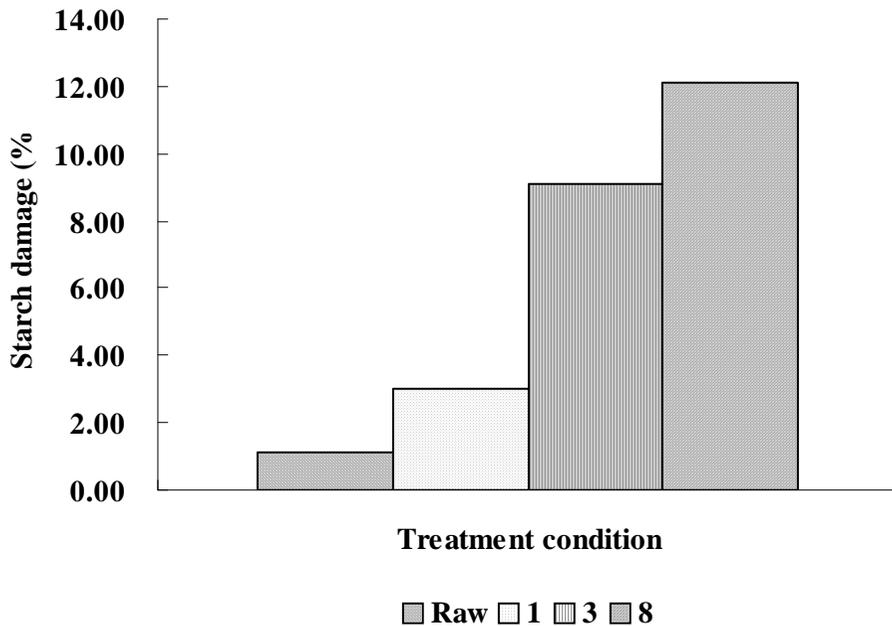


Fig. 21. Comparison of starch damage between raw rice starch and starch modified by WMFH process.

WMFH 처리 찹쌀전분의 porosity는 원료 찹쌀전분이 1.5558 g/ml 일때 처리구 1, 3 및 8은 각각 1.5383, 1.494 및 1.4726 g/ml를 보임으로서 전분 손상에 따른 전분입자 크기의 감소하여 공극율이 낮아진 사실을 알 수 있다. 상기에서 설명한 전분손상도와 porosity의 결과를 뒷받침 할 수 있는 다른 품질인자인 고유점도 결과를 보면 원료 찹쌀전분 1.198 dl/g일때 처리구 1, 3, 및 8의 순서대로 1.0614, 0.7856 및 0.3514 dl/g를 나타내어 이들 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 WMFH 처리후 찹쌀전분은 물리적인 붕괴가 수반됨을 알 수 있으며, 이 물리적 붕괴정도가 현행 침지공정후 찹쌀전분의 물성에 어느 정도 접근시킬 수 있는지가 WMFH 처리공정을 이용한 유과제조 공정 개선 가능성을 판단할 수 있는 중요한 결정인자라 할 수 있다.

Fig. 22와 23은 원료 찹쌀전분과 처리구 1, 3 및 8의 열시차주사분석 결과와 가열점도 변화를 측정하여 비교한 그림을 나타낸 것이다. 열특성은 전분의 붕괴

정도가 최고 호화곡선이 감소함과 동시에 호화개시온도가 낮은 온도쪽으로 이동되는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 이들 시료의 RVA 점도를 분석한 결과를 나타낸 Fig. 23을 통하여 확실히 입증되고 있다.

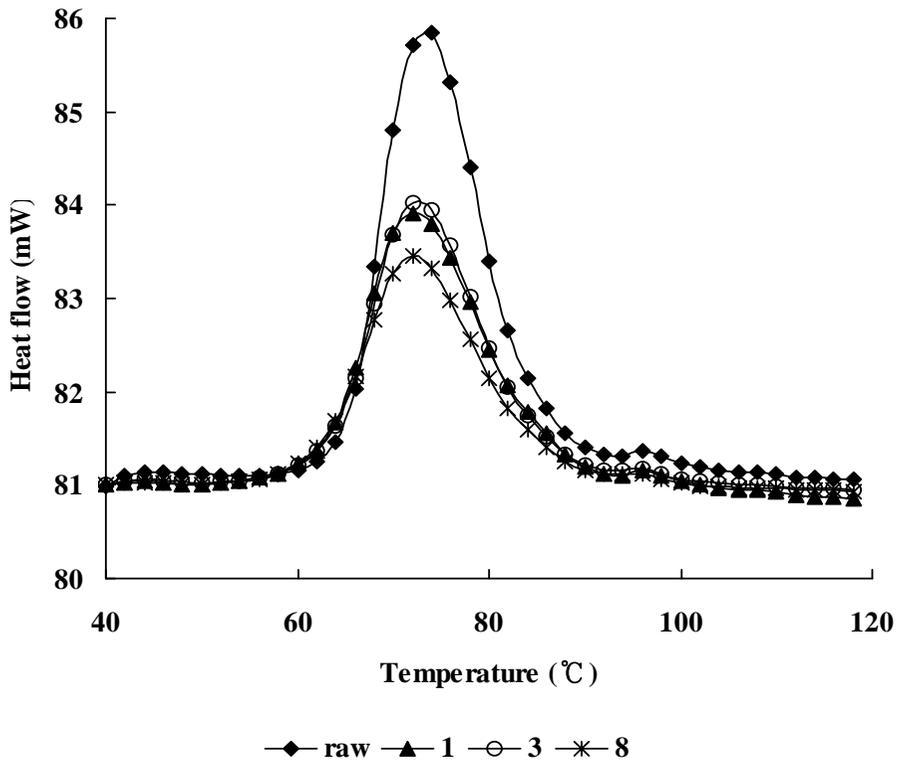


Fig. 22. DSC graphs of raw waxy rice starch and starch modified by WMFH process.

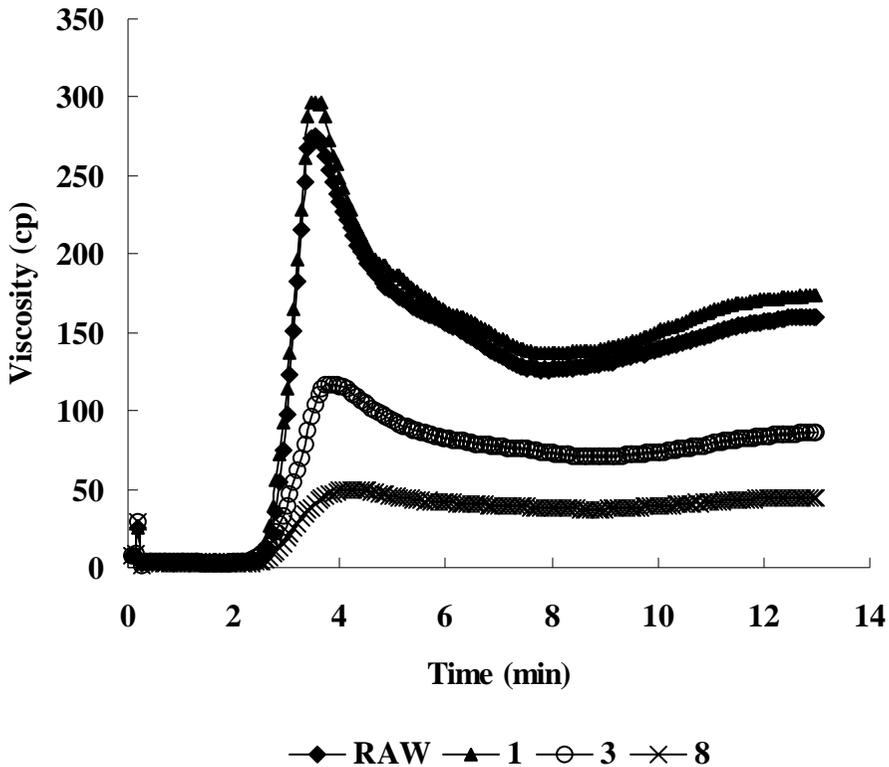


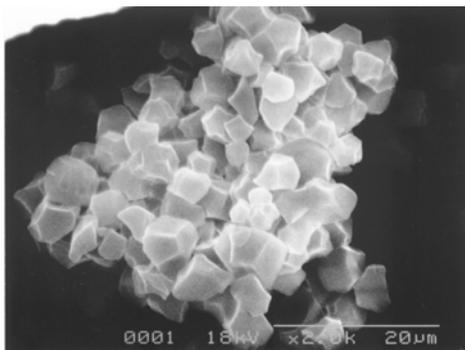
Fig. 23. RVA curves of raw waxy rice starch and starch modified by WMFH process.

Table 13은 원료 찹쌀전분과 처리구 1, 3 및 8의 입도분석 결과를 나타낸 것이다. 입자분포는 원료 찹쌀 전분에 비하여 처리구 1, 3 및 8은 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 24의 미세구조 사진을 통하여 정확하게 확인할 수 있다. WMFH 처리 찹쌀전분의 미세구조를 보면 원료 찹쌀전분과 비교시 처리정도가 낮은 시료 1은 아주 미미한 구조변화를 보이고 있으며, 처리정도가 중간수준인 시료 3은 전분 입자의 붕괴가 어느 정도 진행되어 있음을 알 수 있다. 특히 시료 8은 붕괴가 다른 시료에 비하여 높게 진행되어 약간의 용융된 형태를 보이면서 주변 전분입자들끼리의 회합이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이러한 변화정도는 전분손상도와 매우 잘 일치하고 있다.

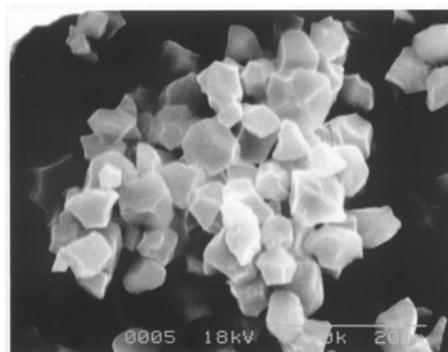
Table 13. Particle size characteristics of raw rice waxy rice starch and starch modified by WMFH process

Sample	D at 10%(μm)	D at 50%(μm)	D at 90%(μm)	SMD (μm)	VMD (μm)	S_v (m^2/cm^3)	S_m (cm^2/g)	Density (g/cc)
Raw	3.04	14.64	71.76	8.28	27.81	0.72	7245.53	0.1100
1	4.51	8.94	45.49	8.00	16.59	0.75	7499.63	0.1145
3	21.86	84.07	226.28	40.45	105.45	0.15	1483.24	0.1690
8	38.60	147.90	382.16	72.68	181.82	0.08	825.51	0.1609

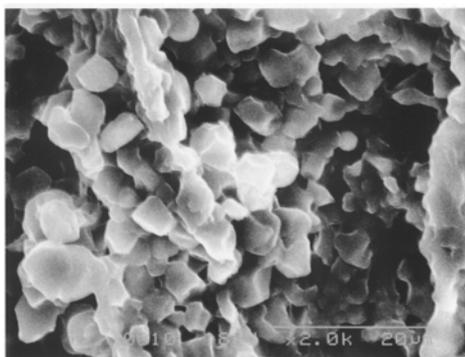
D, diameter; SMD, specific median diameter; VMD, volumetric median diameter; S_v , volumetric surface; S_m , mass surface.



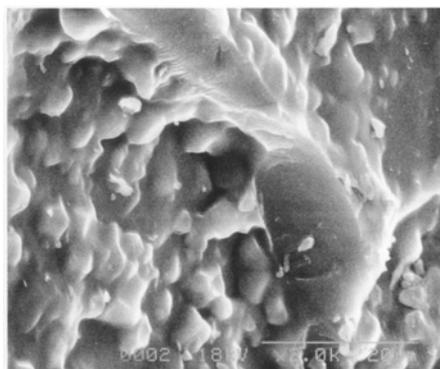
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 24. SEM of raw waxy rice starch and starch modified by WMFH process: (A) raw waxy rice starch; (B) sample 1; (C) sample 3; (D) sample 8.

제 2 절 WMFH 처리공정 해석

1. 공정요인 분석

WMFH 처리공정의 요인분석은 WMFH 처리의 공정변수 즉, 찰쌀전분의 농도, 처리압력 및 순환횟수 등을 3 factor × 3 level 실험설계에 의하여 실시하여 획득한 결과를 바탕으로 분석하였다. 공정요인에 의한 찰쌀전분의 품질지표는 전분입자의 porosity, 열전이 특성, 미세구조, 입도분포, 가열점도, 고유점도, 전분손상도 등을 설정하였다. 본 연구에 있어서 WMFH의 처리는 현행 유과생산 공정중 침지공정을 대체하기 위한 개선공정의 한가지 방안으로 시도하였는데, WMFH 처리 후 찰쌀전분의 특성을 현행 침지공정중 일어나는 전분의 물리적 및 생화학적 손상정도 및 물성에 근접할 수 있는 조건을 검토하였다. 찰쌀전분의 WMFH 처리시 전분의 농도 10%는 전분의 물리적 손상이 크게 발생하지 않았는데, 이것은 WMFH 처리공정은 고압이 형성된 공간에서 짧은 시간내에 고체입자간의 충돌에 의하여 혼합, 균질화 및 물리적 변형을 유도할 수 있기 때문에 단위 공간에 일정 농도의 고체입자가 공급되어야 하는 것을 알 수 있다. 또한, WMFH 처리시 반응 chambers내의 압력과 순환 횟수도 찰쌀전분의 손상정도에 크게 영향을 미치는 사실을 확인하였다.

2. WMFH 처리공정 해석

찰쌀전분의 고압습식 유동화 처리를 통한 변형전분 제조조건에 대한 해석은 반응 공정변수 즉, 찰쌀전분의 농도(10~30%), 처리압력(15,000~25,000 psi) 및 순환횟수(3~5 recycle) 등에 따른 변형전분의 특성(전분손상도, 밀도, 호화개시온도, 최대호화온도, 호화엔탈피, 고유점도, 최대호화점도, 붕괴도, 최종점도, setback)을 분석을 통하여 개선공정의 분석을 시도하였다.

고압습식 유동화 공정은 액체상태의 물질을 고압조건(16,000~60,000 psi)이 유지되는 특정한 기하학적 구조를 갖는 반응 통로관을 통과시키면서 고압처리와 고속에 의하여 형성되는 전단속도와외 복합적인 작용에 의하여 고체물질이 마이크로 단위 이하의 입자 또는 구형체를 제조할 수 있는 기술이다. 따라서 고압습식 유동화 공정은 고압조건에서 고체입자의 상호충돌에 의하여 입자의 크기가 감소된 물질을 획득할 수 있으며, 목적에 따라서는 원료를 구성하는 물질의 분리에도 적용할 수 있는 것이 장점이다. 고압습식 유동화 공정의 효율성과 성능은

순환 횟수의 정도와 반응 통로관의 형태를 좌우하는 장치의 설계에 좌우된다. 반응 통로관은 Y형과 Z형이 있는데, Z형은 Y형을 1개 이상의 Y형으로 구성함으로써 가능하며, Z형은 Y형이 최적의 성능을 유지할 수 있도록 후방압력을 제공하게 된다. 본 연구에서는 상기와 같은 고압습식 유동화 공정을 이용하여 찹쌀전분의 물리적 변형을 유도함으로써 현행 침지공정을 거친 후 증자 및 반테기 제조 공정으로 구성되는 유과제조공정을 개선함을 목적으로 하였다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 고압습식 유동화 공정의 공정변수 즉, 찹쌀전분의 농도, 처리압력 및 순환횟수 등의 변화에 따른 물리적 변형 찹쌀전분을 제조하고 품질지표로서 전분의 다공도, 열전이 특성, 미세구조, 입도분포, 가열점도, 고유점도, 전분 손상도 및 팽화정도 등을 분석하여 현행 유과제품과 유사한 고품질의 유과제품을 생산할 수 있는 제조방법을 확립하였다.

3. 공정 최적화

WMFH 공정의 최적조건 구하기 위하여 반응공정변수 즉, 찹쌀전분의 농도(10~30%), 처리압력(15,000~25,000 psi) 및 순환횟수(3~5 recycle) 등에 따른 변형전분의 특성(전분손상도, 밀도, 호화개시온도, 최대호화온도, 호화엔탈피, 고유점도, 최대호화점도, 붕괴도, 최종점도, setback)을 반응표면분석 방법에 의하여 실시하였다.

Table 14. Observed data for the damaged starch, density, onset temperature, peak temperature, enthalpy, intrinsic viscosity, RVA peak, breakdown, final viscosity and setback after treatment of WMFH

TRT No	density (g/cc)	Onset (°C)	Peak (°C)	Enthalphy (J/g)	IV (ml/g)	RVA (RVU)			
						Peak	BD	FV	SB
1	1.5383	63.43	72.19	15.32	1.198	297.5	161.05	173.72	37.28
2	1.4981	62.67	71.99	8.54	0.7938	119.05	48.5	86.53	15.97
3	1.494	62.47	71.99	9.53	0.7856	117.23	46.38	86.19	15.33
4	1.5164	61.72	71.4	14.2	1.016	222.67	107.17	138.4	22.9
5	1.5052	62.09	71.35	14.23	1.031	268.61	134.08	161.25	26.72
6	1.4711	60.9	69.7	13.68	0.8128	237.29	122.88	143.46	29.04
7	1.4488	61.65	69.73	14.56	1.0128	278.92	149.97	162.06	33.11
8	1.4726	63.94	72.59	7.19	0.3514	50.13	13.17	44.79	7.83
9	1.5258	61.07	69.79	14.25	0.7424	240	120.19	146.25	26.44
10	1.5027	60.67	71.23	12.4	0.8528	135.42	55.63	96.63	16.83
11	1.4705	61.6	70.88	14.22	0.6868	267.39	134.97	161.94	29.53
12	1.4813	62.36	71.33	8.5	0.8036	87.78	30.7	69.22	12.14
13	1.5459	61.94	70.64	13.77	0.8762	234.08	122.97	139.86	28.75
14	1.5284	59.99	69.25	12.11	0.9164	130.96	53.759	94.21	17
15	1.5246	60.91	69.92	13.17	1	182.58	83.86	119.36	20.64
16	1.5815	61.64	70.7	12.87	0.7178	210.58	101	131.92	22.33

TRT No, treatment No; IV, intrinsic viscosity; BD, break down; FV, final viscosity; SB, setback.

찹쌀전분의 밀도, 호화개시온도, 최고점도, 호화엔탈피, 고유점도, RVA 특성 등을 Table 14에 나타내었다. 찹쌀전분의 고압습식 유동화 처리시 전분의 농도 10%는 전분의 물리적 손상이 크게 발생하지 않았는데, 이것은 고압습식 유동화 처리공정은 고압이 형성된 공간에서 짧은 시간내에 고체입자간의 충돌에 의하여 혼합, 균질화 및 물리적 변형을 유도할 수 있기 때문에 단위 공간에 일정 농도의 고체입자가 공급되어야 하는 것을 알 수 있다. 또한, 고압습식 유동화 처리시 반응 통로관내의 압력과 순환 횟수도 찹쌀전분의 손상정도에 크게 영향을 미치는 사실을 알 수 있다. 전분농도/압력/순환횟수에 따른 전분 손상도 비교를 Fig. 25에 나타내었는데, 전분의 농도와 압력 및 순환횟수에 비례하여 전분손상도가 증가하는 것을 알 수 있다. 고압습식 유동화 처리 찹쌀전분의 다공도는 비교 찹쌀전분이 1.5558 g/ml 일때 처리구 1, 3 및 8은 각각 1.5383, 1.494 및 1.4726 g/ml를 보임으로서 전분 손상에 따른 전분입자 크기가 감소함으로서 공극율이 낮아진 사실을 알 수 있다. 전분손상도와 밀도의 결과를 뒷받침 할 수 있는 다른 품질인자인 고유점도 결과를 보면 비교 찹쌀전분 1.198 dl/g일때 처리구 1, 3, 및 8의 순서대로 1.0614, 0.7856 및 0.3514 dl/g를 나타내어 이들 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 고압습식 유동화 처리후 찹쌀전분은 물리적인 충격에 의하여 구조적 변형이 수반됨을 알 수 있으며, 이 물리적 변형정도가 현행 유과생산 공정에 있어서 침지공정 후 얻어지는 찹쌀전분의 물성과 비슷한 특성을 제공하는 것으로 분석된다. 또한, 열특성은 Fig. 22에 나타내었듯이 전분의 붕괴정도가 최고 호화곡선이 감소함과 동시에 호화개시온도가 낮은 온도쪽으로 이동되는 경향을 보이고 있다. 이러한 현상은 이들 시료의 RVA 점도를 분석한 결과를 나타낸 Fig. 23을 통하여 확실히 입증되고 있다.

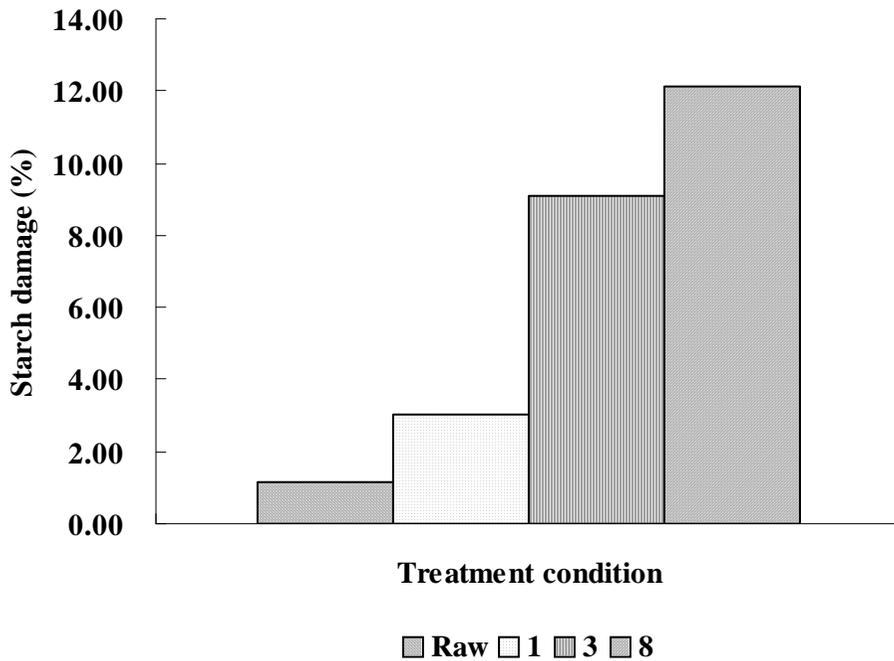


Fig. 25. Comparison of starch damage depend on the treatment of WMFH.

제 3 절 찹쌀과 찹쌀전분의 WMFH 처리조건 확립

1. 찹쌀의 WMFH 처리는 찹쌀전분과는 달리 입도가 크기 때문에 고압처리 chamber를 통과하기 어려울 뿐만 아니라 침강이 되기 때문에 적절하지 않은 것으로 판단되어 찹쌀전분 시료만 사용하는 것이 제조과정중 문제점을 일으키지 않는 것으로 확인되었다.

2. 찹쌀전분의 WMFH 처리조건을 확립하기 위하여 찹쌀전분의 농도는 전분 고형분 기준으로 10~30%, 처리압력은 15,000~25,000 psi, 순환횟수는 3~5 회 정도에서 가능하며, 각각의 조건에 따라서 반죽공정 이후의 조건을 조절함으로써 유과제조용 원료로 활용할 수 있는 것으로 확인되었다.

3. 찹쌀전분의 WMFH 처리과정중 고압의 물리적 충격에 의한 발열이 발생하나, 냉각수를 순환시킴으로서, 처리과정중에 발생할 수 있는 전분의 호화 또는 붕괴를 방지할 수 있다.

4. 이상과 같이 WMFH 처리에 따른 찹쌀전분의 물리적 전처리 효과는 전분의 붕괴도, 호화도 및 점도 등의 복합인자의 상호관계로 설명이 가능하며, 유과 제조 후 품질특성과 2차적인 상관성을 분석함으로써 전처리 조건의 범위설정이 가능하다.

제 4 절 가교결합 및 치환반응 찹쌀전분의 제조 및 특성 분석

1. 가교 및 치환반응에 의한 찹쌀전분의 제조조건 확립

1) 찹쌀 전분을 원료로 가교전분을 제조하기 위한 시험공장 규모의 조건은 다음과 같다.

- 찹쌀전분의 농도: 전분의 고형분 대비 20% 현탁액
- 교반반응기: 200L 용량의 반응조에 bladed disk형 터빈 임펠러(PL-S300R, Poong Lim Co., Korea)를 설치하고, 교반기 구동모터의 동력은 DC 180 V/300 W
- 반응온도 조절: 자동온도 조절기로 45℃ 유지
- 반응물의 pH 조절: 전분 고형분 대비 8%의 Na_2SO_4 를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절
- 가교결합 반응시약 및 반응시간: Phosphorous oxychloride를 전분 고형분 대비 0.002%, 0.004%, 0.006%, 0.008%를 첨가하고 밀폐 시킨 후 교반기로 교반하면서 45℃에서 2시간 반응
- 가교전분 회수: 반응반응 후 시료는 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 전분 고형분 대비 5배의 증류수로 수회 수세하여 건조시켜 분쇄 후 80mesh

(180 μ m이하) 체를 통과시켜 시료로 사용

2) 찹쌀 전분을 원료로 한 치환반응 전분을 제조하기 위한 시험공장 규모의 조건은 다음과 같다.

- o 찹쌀전분의 농도: 전분의 고형분 대비 20% 현탁액
- o 교반반응기: 200L 용량의 반응조에 bladed disk형 터빈 임펠러(PL-S300R, Poong Lim Co., Korea)를 설치하고, 교반기 구동모터의 동력은 DC 180 V/300 Wo 반응온도 조절: 자동온도 조절기로 45 $^{\circ}$ C 유지
- o 반응물의 pH 조절: 전분 고형분 대비 8%의 Na₂SO₄를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절
- o 치환반응 반응시약 및 반응시간: Propylene oxide를 전분 고형분 대비 3%, 6%, 9%, 12%를 첨가하고 밀폐 시킨 후 교반기로 교반하면서 45 $^{\circ}$ C에서 20시간 반응
- o 치환반응 전분 회수: 반응반응 후 시료는 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 전분 고형분 대비 5배의 증류수로 수회 수세하여 건조시켜 분쇄 후 80mesh (180 μ m이하) 체를 통과시켜 시료로 사용

2. 가교도 및 치환도에 따른 찹쌀전분의 물성분석

변형전분의 유과제조용 원료로 사용함에 있어서 점도는 중요한 품질인자로 취급되기 때문에 점도특성에 대한 분석은 유과제조시 물성지표로 활용할 수 있다. 반응시간과 PO농도를 달리한 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 RVA pasting curve를 Fig. 26과 Fig. 27에 나타내었고, RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 특성 값은 Table 15와 16에 표시하였다. 변성되지 않은 찹쌀 전분의 경우 호화개시 온도가 67.95 $^{\circ}$ C로 나타났고 20시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 증가할수록 66.60 $^{\circ}$ C에서 67.00 $^{\circ}$ C까지 호화개시 온도가 일반전분에 비하여 약간 낮아지는 경향을 나타내었다(Table 5). POCl₃ 첨가량이 증가할수록 66.40 $^{\circ}$ C에서 67.60 $^{\circ}$ C까지 호화개시온도가 생전분에 비하여 약간 낮아지는 경향을 나타내었다(Table 6). 치환전분과 같은 전분유도체의 호화개시 온도가 낮아지는 것은 전분 입자내부에 치환된 아세틸기 또는 하이드록시프로필기 등의 치환체가 하이드록시그룹과 대체되어 전분 입자 내부에 존재하는 수소결합을 방해하여 구조가 약해졌기 때문으로 보고되고 있으며(21), 육 등(30)의 연구에서도

하이드록시프로필화에 의하여 옥수수 전분의 결정화도가 감소된 것을 확인한 바 있다. 따라서 하이드록시프로필화 쌀 전분의 호화개시온도가 낮아진 것은 전분의 결정화도가 감소되었기 때문으로 생각되며 이는 팽윤력이 낮은 온도에서 증가하는 것에서도 나타났다. 일반 찹쌀 전분은 peak time이 3.82분으로 나타났고 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 경우 20시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 증가할수록 3.75분에서 3.92분으로 다소 증가하였다. 가교화 찹쌀 전분의 경우 POCl₃ 첨가량이 증가할수록 3.88분에서 3.9분으로 다소 증가하였다. 일반 찹쌀 전분과 비슷하게 나타내었다. 이는 팽윤력 결과에서 하이드록시프로필화 찹쌀 전분이 일반 찹쌀 전분보다 천천히 상승하는 것과 같은 결과라고 할 수 있다.

일반 찹쌀 전분의 최고 점도는 178 RVU로 나타났고 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 경우 20시간 반응시킨 시료는 PO 첨가량이 3~12%에서 156.0 ~ 224.0 RVU로 일반 찹쌀 전분보다 PO 6% 만이 낮은 수치를 나타내었고, 다른 PO 함량에서는 높게 나타났으나 함량에 따른 유기적인 차이는 없었다. 가교화 찹쌀전분의 경우 POCl₃ 첨가량이 0.002~0.008%에서 286.0~339.0 RVU로 일반 찹쌀 전분보다 크게 높은 수치를 나타냈다. 찹쌀 전분에 가교화 및 하이드록시프로필화의 반응시간이 길어질수록 대체적으로 높은 값을 나타냈다. 이는 하이드록시프로필화 및 가교화 찹쌀 전분이 일반 찹쌀 전분보다 최고 팽윤력이 높은 것과 같은 결과로 찹쌀 전분의 경우에는 하이드록시프로필화 및 가교화에 의해 최고 점도가 높아지는 것으로 나타났다. 또한 6%의 경우 팽윤력이 일반 찹쌀전분보다는 높았으나 다소 적은 팽윤력으로 인한 영향으로 낮게 나오게 된 것 같다.

최고 점도와 95℃에서 2.5분간 유지시킨 후의 점도간 차이를 나타내는 breakdown의 경우 일반 찹쌀 전분이 97 RVU로 나타났고 20시간 반응시킨 하이드록시프로필화 찹쌀 전분은 PO 첨가량이 3~12% 에서 51~103 RVU로 나타났다. 이경우 PO 9%가 다소 높기는 하였으나, PO 함량에 따른 유기적인 차이는 나타나지 않았다. 가교화 찹쌀 전분은 POCl₃ 첨가량이 0.002~0.008%에서 86~105 RVU로 나타났다. 대체적으로 비슷하였으며 POCl₃ 첨가량이 증가할수록 breakdown이 증가되는 현상을 보였다. 이는 하이드록시프로필화와 가교화에 의하여 변성된 찹쌀 전분이 내전단성, 내열성의 새로운 성질을 갖게 된 것으로 생각되며 PO 함량과 POCl₃의 함량이 높아질수록 결합력이 약해져서

breakdown이 증가하는 것으로 생각된다. 이는 육(30) 등의 연구에서 나타난 옥수수 전분과는 다른 특징을 보였는데 전분의 종류에 따른 결정성과 입자 크기, amylopectin-lipid complex의 양의 차이 등에 따른 결과로 생각된다.

냉각 후 점도가 상승하는 정도를 나타내는 setback의 경우 PO 3~12%의 경우 25 ~ 32로 일반 쌀 전분의 22와 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 치환된 하이드록시프로필 그룹이 전분사이의 재결합을 방해하여 아밀로오스의 노화가 억제된 것으로 생각되며, 치환기의 양이 많아질수록 이 현상이 더 심화되는 것으로 생각된다(31). 가교화 전분의 Setback의 경우 $POCl_3$ 함량이 증가할수록 62~79로 현저히 증가되는 현상을 보였다. Hoover와 Sosulki(32)는 acetate starch의 경우 냉각시 높은 점도 상승을 보이는 것은 노화에 의한 것보다는 아세틸화에 의하여 아밀로오스의 용출이 더 많이 되어 점도 상승이 커진 것으로 설명하고 있다.

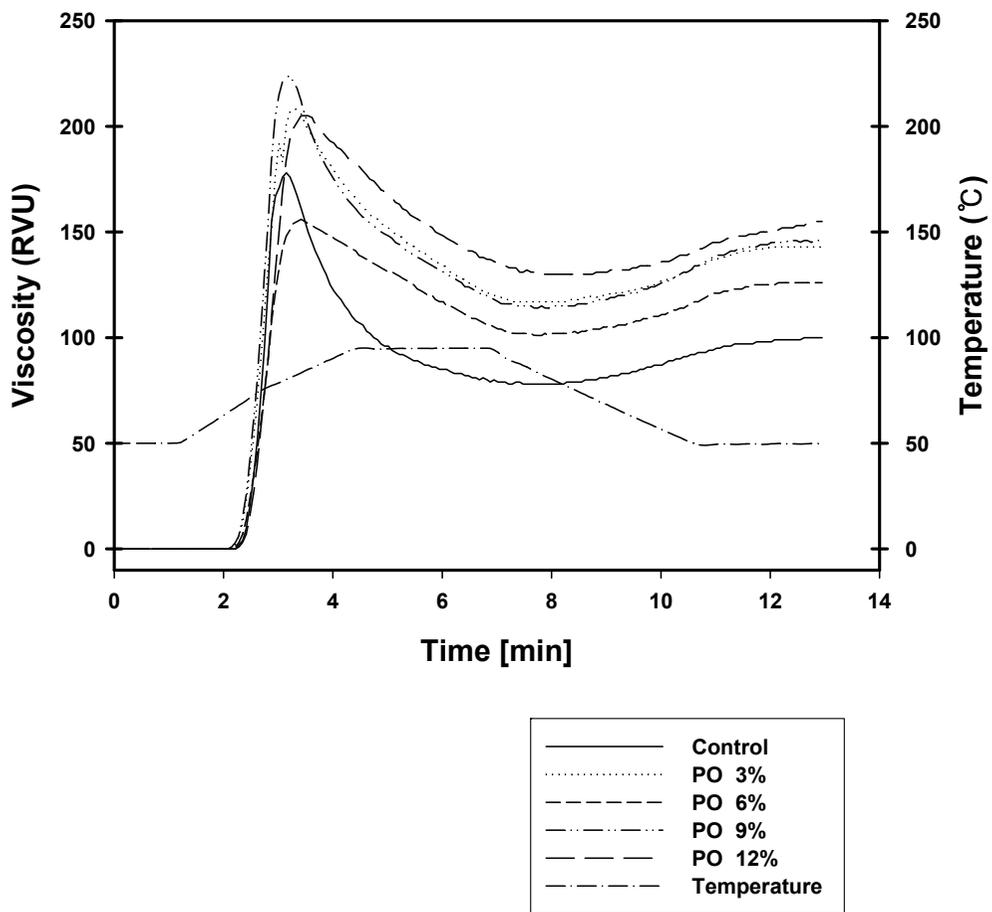


Fig. 26. RVA pasting properties of hydroxypropylated waxy rice starches.

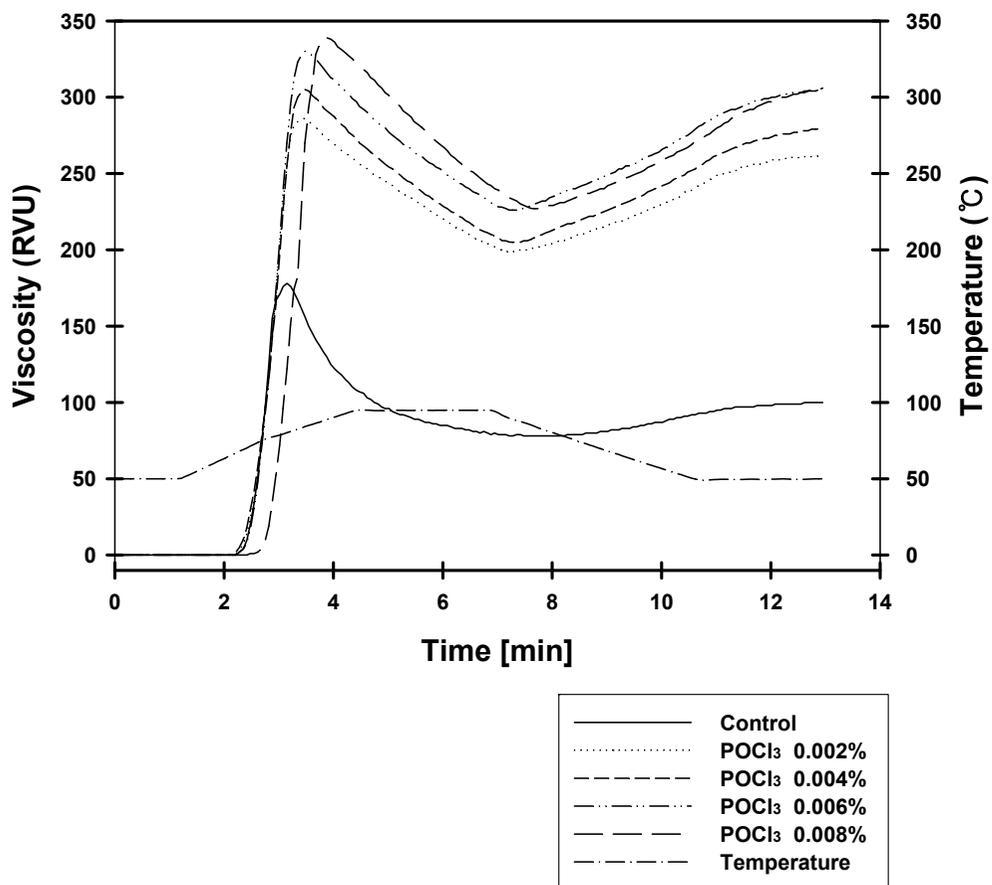


Fig. 27. RVA pasting properties of cross-linked waxy rice starches.

Table 15. RVA paste properties of hydroxypropylated waxy rice starches

Sample	Pasting temp	Peak		Holding strength	Final viscosity	Break down	Setback	
		RVU**	Time(min)					
Control	67.95	178	3.82	78	100	97	22	
	3	66.60	208	3.75	117	143	88	26
PO(%)/20hr	6	66.80	156	3.83	101	126	51	25
	9	66.35	224	3.68	114	146	103	32
	12	67.00	205	3.92	130	155	70	25

* Means with the same letter are not significantly different($p < 0.05$).

** Rapid viscosity unit.

Table 16. RVA paste properties of cross-linked waxy rice starches

Sample	Pasting temp	Peak		Holding strength	Final viscosity	Break down	Setback	
		RVU**	Time(min)					
Control	67.95	178	3.82	78	100	97	22	
0.002	66.40	286	3.90	199	261	86	62	
POCl3 (%)	0.004	65.70	305	3.88	205	279	97	74
/2hr	0.006	67.6	330	3.92	226	305	101	79
0.008	65.4	339	3.93	227	306	105	79	

* Means with the same letter are not significantly different($p < 0.05$).

** Rapid viscosity unit.

제 5 절 효소 및 화학적 복합변형전분의 품질특성 분석

1. 서 론

전분은 식물이 휴면, 발아 및 성장에 필요한 영양분 저장을 위해 뿌리, 줄기, 열매, 괴근 및 잎 등의 세포질 내부에 입자 형태로 존재하는 다당류의 일종으로 대표적인 식물의 저장 탄수화물이다(1). 전분은 영양학적 측면뿐만 아니라 팽윤, 호화, 겔화, 노화 등 전분만이 가지고 있는 다양한 물리적 현상을 이용하여 식품에서 증점제, 보형제, 냉해동 안정제 및 유화안정제로 사용함으로써 식품의 조직감, 기호성, 품질을 향상시키는 등 기능성을 부여하는 중요한 성분이다. 또한 전분은 그 사용량이 비교적 적은 경우에도 식품의 성질이나 유통기한 등에 큰 영향을 미치기 때문에 전분의 선택방법이나 사용방법을 가공, 조리 전에 충분히 숙지하는 것이 대단히 중요하다.

유과는 찹쌀을 수침하는 공정, 분쇄, 증자, 파리치기, 성형 및 번데기 건조, 기름에 튀기는 공정을 거친다(2). 한국의 전통 과자인 유과의 전통적인 제조 공정은 계절에 따라 7-14일 상당의 장시간이 소요되며(3-5), 이 중 대부분의 시간이 찹쌀의 수침 공정에 사용되고 있는 실정으로 이러한 수침 공정을 최소화 하거나 완전히 제거할 수 있는 유과 제조용 소재를 개발하여 유과 제조 공정을 현대화하고 제조기간을 최소화 하는 것이 필요하다(6). 특히 수침 공정은 유과의 팽화기작에 큰 영향을 주어 최종제품의 텍스처와 유과 고유의 향미를 유지하는 공정이다(5). 따라서 이 같은 수침 방법을 단순화 시킴으로 오는 특징으로는 첫째, 수침과정이 없어지게 된다. 둘째, 수침시 발생하는 폐수와 환경오염을 막아주게 되며 셋째, 유과 제조 공정의 단순화와 생산비 절감 및 표준화된 유과생산에 영향을 주게 된다.

전분을 변성 시키게 되면 새로운 성질을 갖게 될 뿐만 아니라 전분이 원래 갖고 있는 불리한 성질을 개선할 수 있다. 즉, 천연 전분은 성질상의 한계를 가지고 있기 때문에 이를 보다 유용하게 이용하기 위하여 새로운 기능을 부여하고 이용범위를 확대시키기 위해 특별한 물리, 화학적 처리로 변환 시킨 전분이 변성 전분 이며, 이들 변성전분은 식품등 산업 전반에 광범위하게 사용되어 지고 있다(7-9).

전분 변성중 가교화 (cross-linked)는 전분 입자 내에 견고한 고분자 망상구

조를 형성하여 전분입자의 팽윤을 억제하여 천연전분보다 강한 내열성, 내산성, 내전단성을 나타낸다(10,11). 이외에도 효소화(Enzymatically partially hydrolyzed)는 전분 입자들을 용이하게 분해하여 당화시킬 수 있는 능력을 증가시켜주며(12), 반응으로 변색되는 것을 방지해주고, 점도를 급속히 낮춰주며, 생산에 필요한 힘을 감소시켜 생산능력을 높여줄 수 있다.

지금까지의 유과에 관한 찹쌀연구는 주로 찹쌀의 공정개선(2,13)과 팽화 쌀(14) 등으로 연구가 많이 보고되어 왔으나, 찹쌀 단백질을 제거한 찹쌀전분으로서의 특징은 검토되지 않았으며 유과 제조시 수침공정 단축에 관한 변성 찹쌀에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다.

본 연구에서는 독특한 특성을 가지는 찹쌀 전분을 화학적 및 효소화를 통한 복합변성방법을 이용하여 제조한 찹쌀의 이화학적인 성질을 분석하고 새로운 유과 제조공정에 적합한 소재로서 가능성과 가공 전분으로서의 활용 가능성을 연구하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

1) 실험재료

찹쌀미(2002년산, 동신찰벼, 함양)는 농협에서 구입하였으며 현미로 도정 및 가루로 정선하여 냉장실(4±1℃)에 보관하면서 실험에 사용하였다.

2) 찹쌀 전분의 분리

찹쌀 전분은 알칼리 침지법(15)을 이용하여 분리하였다. 즉 찹쌀 가루에 0.4% NaOH용액을 1:3의 비율로 가하고 24시간 동안 침지하여 상등액을 제거하였다. 단백질이 제거 될 때까지 24시간 마다 4~5회 알칼리 처리를 반복하였다. 현탁액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 전분을 수세한 후 상온에서 수분함량이 10% 내외가 될 때까지 건조하여 시료로 사용하였다.

3) 가교화후 효소처리(Enzymatically Partially hydrolyzed of cross-linking, 이하 CLE) 찹쌀 전분의 제조

찹쌀 전분의 가교화는 Zheng 등의 방법(16)을 변형하여 사용하였으며, 효소처리는 상업적으로 쓰이는 효소를 사용해 예비실험을 통하여 최적 조건으로 제조

하였다. 찹쌀 전분의 효소화는 α -amylase 액화효소를 사용하였다. 즉 찹쌀 전분 5g에 증류수 12ml를 첨가하여 현탁액을 제조한 후 하여 Agitator (PL-S300R, Poong Lim Co., Seoul, Korea)를 이용해 교반시키고, Heater를 사용하여 45°C로 유지시킨 후 전분 고형분 대비 8%의 Na_2SO_4 를 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. Phosphorus oxychloride (이하 POCl_3)를 전분 고형분 대비 0.002%로 첨가하고 밀폐 시킨후 45°C에서 2시간 반응시켰다. 이후 Heater를 40°C로 유지시킨 후 1N NaOH로 현탁액의 pH를 pH 6으로 조정하였다. Table 18과 같은 상업용 α -amylase 효소 (Fungamyl, Termamyl type L, Liquozyme, Kleis tase) 를 전분 고형분 대비 10FAU(=KNU)/g의 효소 (Fungamyl, 12.5mg), (Termamyl type L, 83mg), (Liquozyme, 74mg) 그리고 10AU/g 의 효소 (Kleis tase, 0.909mg)를 첨가하고 밀폐 시킨후 40°C에서 1시간 반응(activation)시켰다. 반응후 시료는 1N HCl를 이용하여 pH 1로 반응을 억제하여 효소반응을 중지시킨 후 고형분 대비 5배수의 증류수로 수회 수세하여 탈수 후 25°C에서 건조시킨 뒤 분쇄하여 80mesh(180 μm 이하) 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

Table 18. Specification of α -amylases using in this experiment

효소명	상품명	기원	용도	형태	효소역가	적정pH	최적온도 (°C)
Fungal α -amylase	Fungamyl 800L	<i>Aspergillus niger</i>	High maltose syrup 제조	액상	800 FAU/g	5.0	50~60
α -amylase	Termamyl Type L	<i>Bacillus licheniformis</i>	전분액화 (내열성 효소)	액상	120 KNU/g	6.0~6.4	93
α -amylase	Liquozyme Supra	<i>Bacillus licheniformis</i>	전분액화 (내열성 효소)	액상	135 KNU/g	5.2~5.6	95
α -amylase	Kleistase L1	<i>Bacillus subtilis</i>	전분액화	액상	10000 AU/g	6.0	70

4) Phosphorus content 측정

참쌀전분의 phosphorus 정량은 AOAC의 방법(17)을 변형하여 다음과 같이 측정하였다. 즉 150ml도가니에 참쌀전분 5g을 건량기준으로 정량한 다음 550℃ 회화로(LMF-1200, Carbolite, England)에서 12시간동안 회화시켰다. 회화물은 실온으로 식힌후에 3차 증류수 5ml와 잘섞어 0.45µm Syringe Filter (Nylon 66, Whatman, USA)를 통과시킨뒤 Ion Chromatography (DX-500 System, Dionex, USA)를 이용하여 Table 19와 같이 Setting후 Phosphate 함량을 측정하였다. Smith등의 방법(18)의 conversion factor 3.065를 나누어 phosphorus group으로 환산하였다. 치환도(DS, degree of substitution)는 Rungtiwa 등의 방법(19)의 Phosphate diester group 계산식으로 가교화 전분의 치환도를 계산하였다.

P = phosphorus content (mg/100ml)

% Phosphate (PO₄) = % Phosphorus x 3.065

$$DS \text{ starch diester} = \frac{324 P}{3100 - 96 P}$$

P = % phosphorus (dry basis) of the cross-linked starch

Table 19. Ion chromatography condition

Condition	Item	Anion
Analysis ion		F ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ²⁻
Standard solution		Reagecon Co.
Column		IonPac AS14A
Eluent		2.7 mM Na ₂ CO ₃ / 0.3 mM NaHCO ₃
Flow rate		1.5 ml / min
Detector		Conductivity

5) 수분함량 측정

시료의 수분함량은 AOAC 방법(17)에 따라 dry oven을 이용하여 1g의 시료를 105℃에서 하루 동안 Overnight하여 무게의 변화를 이용하여 측정하였다.

6) 팽윤력 및 용해도

전분의 팽윤력과 용해도는 Schoch등의 방법(20)을 변형하여 측정하였다. 즉, 전분 0.5g을 30ml의 증류수에 분산시켜 20~90℃까지 10℃ 간격으로 30분간 가열하고 3500rpm으로 30분간 원심분리 한 후 상등액은 120℃에서 4시간이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

$$\text{팽윤력(\%)} = \frac{\text{침전물의 무게} \times 100}{\text{시료 건물량} (100 - \text{용해도\%})} \quad \text{용해도(\%)} = \frac{\text{가용성 전분무게} \times 100}{\text{시료 건물량(g)}}$$

7) 등온흡습곡선

등온흡습곡선 측정은 Koo등의 방법(21)을 이용하여 측정하였다. 시료 약 1g을 칭량용기에 정량한 다음 25℃의 온도에서 수분활성도가 0.11~0.94로 일정하게 유지된 데시케이터에 넣고 24시간마다 무게의 변화를 측정하여 2~3일간 시료의 무게 변화가 없을 때의 평형 수분함량을 측정하여 나타내었다. 상대습도의 조절을 위해 사용한 포화 염 용액의 수분활성도 값은 Table 20과 같다.

Table 20. Water activity at 25°C of saturated salt solutions

Saturated salt solution	Water activity at saturation (25°C)
Lithium Chloride	0.113±0.003
Potassium Acetate	0.225±0.003
Magnesium Chloride	0.328±0.002
Magnesium Nitrate	0.529±0.002
Sodium Bromide	0.576±0.004
Sodium Chloride	0.753±0.001
Ammonium Sulfate	0.810±0.003
Potassium Nitrate	0.936±0.006

8) Rapid Visco Analyzer (RVA)

전분의 pasting 특성은 Rapid Visco Analyzer (RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, Australia)를 이용하여 Lee등의 방법(22)으로 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 찹쌀 전분 (14% 수분함량 기준) 3.0g과 증류수 25ml를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다. 50°C로 맞춘 RVA에서 1분간 빠른 속도로 교반한 다음, 분당 12°C씩 올리면서 95°C까지 가열하고 이 상태에서 2.5분간 유지시킨 후 50°C로 냉각시켜 2분간 유지 시키면서 점도를 측정하였다. 실험에서 pasting temperature, peak time, peak viscosity, holding strength, breakdown, setback 및 final viscosity 값을 계산, 비교하였다.

9) Differential Scanning Calorimeter (DSC)

전분의 호화중 열역학적 특성을 알아보기 위해 밀봉된 빈 pan을 reference로 하여 Differential Scanning Calorimeter(DSC-650, SINCO, KOREA)를 이용해 Choi등의 방법(23)을 변형하여 측정하였다. 수분함량 60%로 제조한 시료를 건량 기준 10mg 내외로 Al펜에 담은 후 상온에서 1시간동안 안정화 시켰으며 25°C부터 130°C까지 5°C/min으로 가열하여 DSC thermogram상에 나타나는 흡열 Peak

를 구하였다. 흡열 Peak로부터 호화개시온도 (T_O : onset temperature), 최대호화 온도 (T_P : maximum peak temperature), 호화종결온도(T_C : conclusion temperature)와 흡열엔탈피 (ΔH : Overall gelatinization enthalpy, Crystal malting enthalpy)를 각각 구하였다.

10) X선 회절 분석

X-선 회절도는 X-ray diffractometer (M18XHF, Mac Science Co., Japan)를 사용하여 Target : Cu-K α , Voltage : 40 kV, Current : 300 mA의 조건으로 주사각도는(2θ) 3~40°까지 3°/min (0.02° Step) 으로 회절하여 X-ray diffraction pattern을 보았으며 Komiya 방법(24)에 의해 상대적 결정화도를 구하였다.

11) 통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복 측정된 다음 SAS(Statistical analysis system) 통계 프로그램을 이용하여 5% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

12) 유과의 제조

유과 바탕의 제조는 일반업체에서 사용되는 방법을 준용하여 S전통한과의 제조시설을 이용하여 제조하였다. 즉 변형전분 원료에 수분을 가하여 수분함량이 50% 정도가 되도록 반죽하여 100°C 수증기로 30분간 증자하였다. 증자한 반죽을 250 rpm으로 5분간 파리치기를 실시한 후, 두께가 3 ± 0.5 mm가 되도록 성형한 다음 60~65°C에서 2시간동안 1차 건조하였다. 건조가 끝난 성형물은 30 mm \times 8.5 mm \times 3 mm(길이 \times 폭 \times 두께)로 절단한 다음 수분함량이 17~18%가 되도록 62~65°C 열풍건조기에서 2시간동안 2차 건조하였다. 건조가 끝난 성형물('반데기'라 칭함)은 PE film bag에 넣어 일주일 동안 숙성시켰다. 그런 다음 100 \pm 5 °C에서 10~15초간 1차 튀김을 실시하고 165 \pm 5°C에서 10~15초간 2차 튀김한 후 1시간동안 탈유하여 유과바탕을 제조하였다.

13) 유과바탕의 특성분석

가) 팽화율

20개의 유과바탕의 장축의 길이와 단면적을 화상분석기(Image analyzer,

VILBER LOURMAT, France)를 이용하여 측정하였다. 단면적은 두께가 2 mm 정도가 되도록 유과바탕을 절단하여 측정된 면적으로 하였다. 부피는 장축의 길이에 단면적의 넓이를 곱한 값으로 나타내었다. 팽화율(expansion ratio)은 반테기의 부피에 대한 유과바탕의 부피를 백분율로 나타내었다¹⁾.

$$\text{Expansion ratio (\%)} = \frac{[(A \times D) - V]}{V} \times 100$$

A : Cross-section area (mm²)

D : Length of *Yukwa* base (mm)

V : Volume of *bandegi* (mm³)

나) 조직감

유과바탕의 조직감 측정은 Texture analyser(TA-X2, Stable Micro System, UK)를 이용하여 측정하였다. 측정조건은 graph type : force v time, force threshold : 400 g, acquisition rate 200 pps, contact force : 5.0 g, pre-test : 5.0 mm/s, test speed : 1.0 mm/s, post test speed : 10.0 mm/s, trigger force : 10 g이었으며, probe는 3-point bending rig(HDP/3pb)를 사용하였다.

다) 색도

처리에 따른 유과바탕의 색도변화를 살펴보았다. 즉, 10개의 유과바탕을 분쇄하여 지름 60mm의 원형접시에 담은 다음 색도계(spectrophotometer, color-eye 310, Macbeth, Japan)를 이용하여 Hunter L(lightness), a(redness), b(yellowness)값을 측정하고 ΔE 값을 산출하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

3. 결과 및 고찰

가. 효소 및 화학적 변형 찹쌀전분의 품질특성 분석

1) 수분함량

시료의 수분함량은 Table 21과 같다. 대부분의 시료가 8.8 ~ 13.1%의 수분함량을 나타내었으며, 시료들간의 수분함량의 차이는 건조시간 및 시료의 특성 차이에 의한 것으로 판단된다.

Table 21. Moisture contents of waxy rice starches

Treatments	Moisture content (%)
Native waxy rice starch	10.5 ± 0.1
POCl ₃ 0.002% + Fungamyl	8.8 ± 0.3
POCl ₃ 0.002% + Termamyl Type L	13.1 ± 0.4
POCl ₃ 0.002% + Liquozyme	12.5 ± 0.2
POCl ₃ 0.002% + Kleis tase	9.2 ± 0.1

2) 팽윤력 및 용해도

가교화 0.002%에 4가지 상업용 α-amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleis tase)로 처리한 CLE 찹쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 28에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 2.2~2.3%로 일정하다가 60℃에서 5.5%로 증가하기 시작하여 70℃에서 9.2%, 80℃에서 11.6%, 90℃에서 12.9%로 다소 완만해지며 증가하는 경향을 나타내었다. CLE 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 2.3~2.5%로 일정하다가 60℃에서 3.3~5.5%로 증가하기 시작하여 90℃까지 11.6~18.1%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고, 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타내었다. 효소의 종류의 따른 팽윤력은 Kleis tase가 다른 효소 (Fungamyl, Termamyl Type L,

Liquozyme) 들에 비해 높았다.

가교화 0.002%에 4가지 상업용 α -amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleis tase)로 처리한 CLE 찹쌀 전분의 용해도를 Fig. 29에 나타내었다. 일반전분의 용해도는 20~90°C까지 2.0~6.2%로 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. CLE 찹쌀 전분의 용해도는 20~50°C에서는 일반 찹쌀전분보다 낮은 용해도를 보이다가 60°C에서 일반 찹쌀전분보다 증가하기 시작하여 90°C까지 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었다.

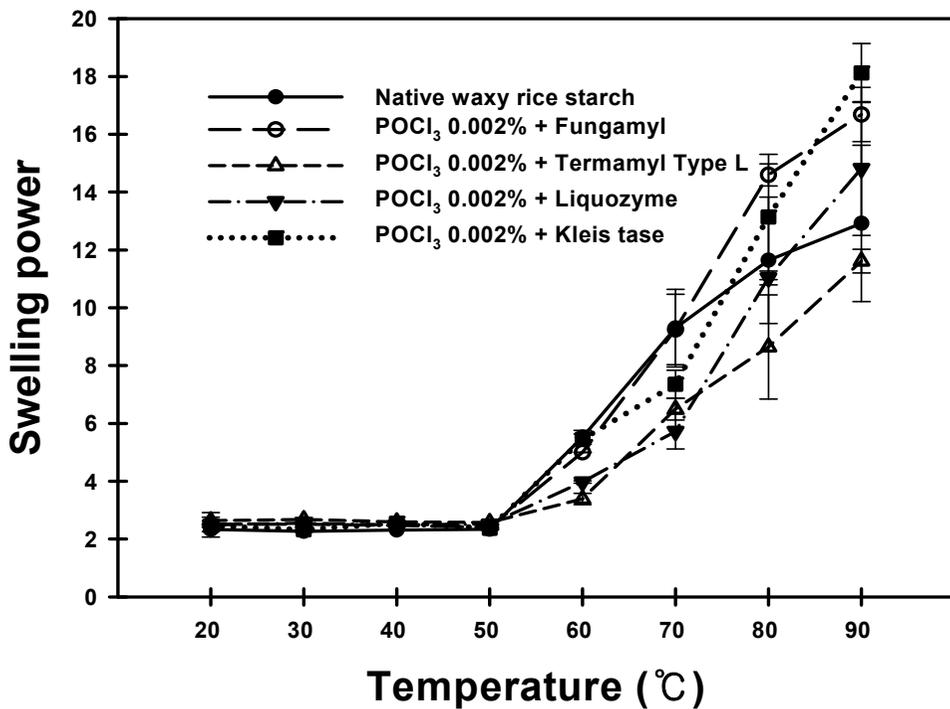


Fig. 28. Change in swelling power of CLE waxy rice starches.

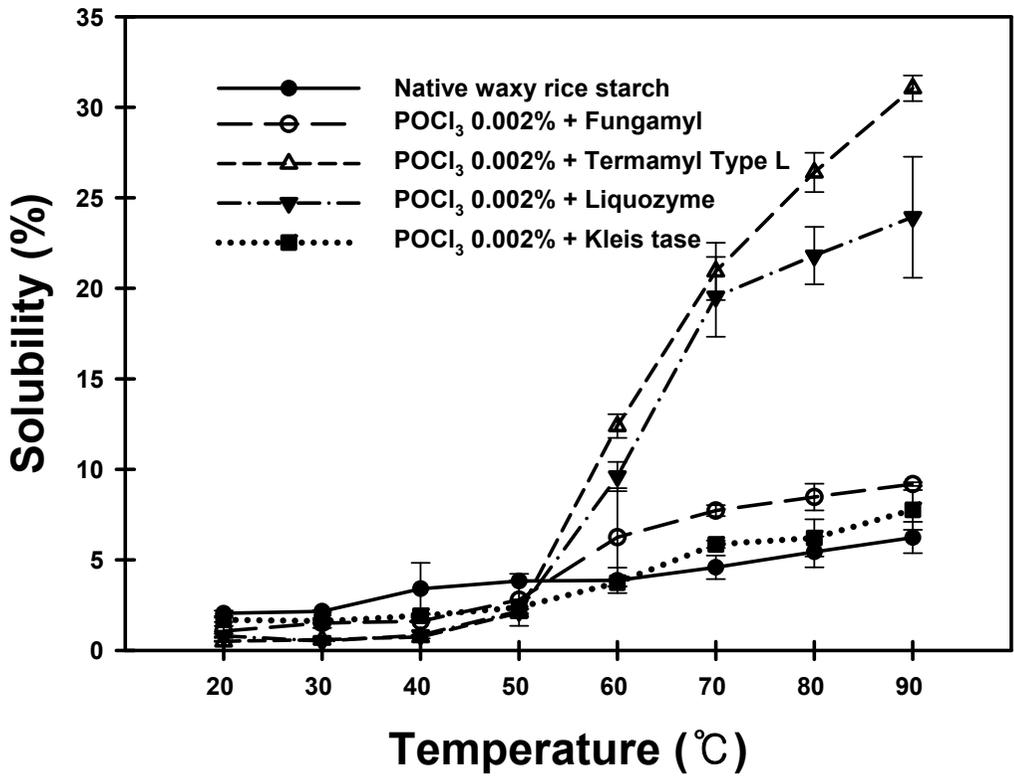


Fig. 29. Change in solubility of CLE waxy rice starches.

3) 등온흡습곡선

CLE 찹쌀 전분의 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 30에 나타내었다. CLE 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 일반 곡류 전분에서 나타나는 전형적인 sigmoid형의 곡선(Type II isotherm)을 나타내었고 수분활성도 0.11~0.94 범위의 수분활성도에서 효소처리에 따른 차이는 나타나지 않았다. 일반찹쌀전분보다 낮은 수분함량을 나타내었으나 시료간 유의적인 차이는 나타나지 않았다.

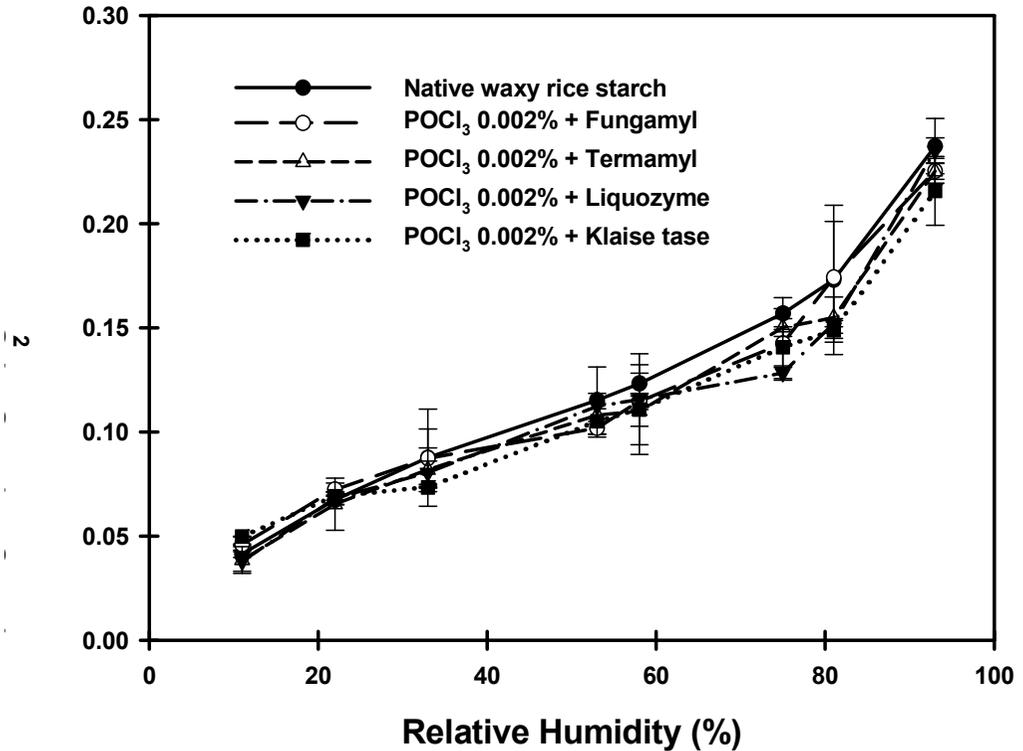


Fig. 30. Moisture sorption isotherm of CLE waxy rice starches.

4) X-선 회절도

X선 회절에 의해서 CLE 찹쌀전분의 X선 회절도를 Fig. 31에 나타내었으며, 상대적 X선 결정화도는 회절도형 으로부터 Komiya방법(22)에 따라 무정형부분 (Aa)과 크리스탈화부분 (Ac)으로 나누어 전체 면적분에 크리스탈화 면적을 상대적 결정화도로 Table 22에 나타내었다. X선 회절에 의해서 CLE 찹쌀전분의 구조를 조사해 본 결과 찹쌀전분들 모두 회절 각도(2θ)에서 15° , 17° 에서 2개의 peak, 23° 에서 강한 peak를 보이는 전형적인 A형의 회절양상을 나타내었다. CLE 찹쌀전분 시료의 경우 시료들간의 유의적인 차이가 나타나지 않았으며, 가교화 및 효소처리에 따른 상대적 결정화도가 유사하였다. 이같은 결과로 미루어 볼 때 가교화 및 효소처리가 회절 pattern 영역에는 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었

으며, 가교화 및 효소처리가 무정형 영역에 영향을 준 것으로 미루어 짐작할 수 있다.

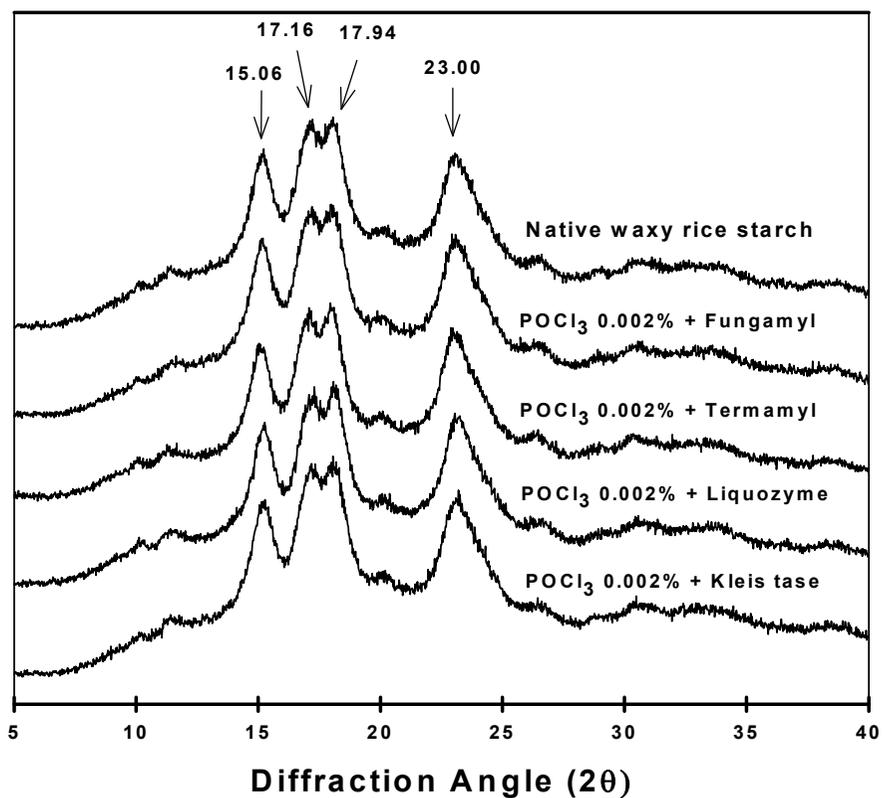


Fig. 31. X-ray diffraction patterns of CLE waxy rice starches.

Table 22. Relative crystallinity of CLE waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity(%) [*]
Native waxy rice starch	11.96±0.31 ^a
POCl ₃ 0.002% + Fungamyl	12.02±0.03 ^a
POCl ₃ 0.002% + Termamyl Type L	12.25±0.21 ^a
POCl ₃ 0.002% + Liquozyme	11.95±0.06 ^a
POCl ₃ 0.002% + Kleis tase	11.84±0.09 ^a

* Relative crystallinity(%) = $Ac / (Aa+Ac) \times 100$.

Aa = amorphous area on the X-ray diffractogram.

Ac = crystallized area on the X-ray diffractogram.

5) RVA 특성 변화

CLE 찹쌀 전분의 RVA pasting curve를 Fig. 32에 나타내었고 RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 분석 결과를 Table 23에 나타내었다. 호화 개시 온도란 RVA pasting curve에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점에서의 온도로 본 실험에서는 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 경우 64.7℃로 나타났으며, CLE 변성처리 전분의 경우 64.6~67.2℃로 호화개시 온도가 일반 찹쌀전분에 비하여 다소 높아지는 경향을 보였다.

일반 찹쌀 전분의 최고 점도는 205 RVU로 나타났으며, CLE 처리 찹쌀 전분은 각기 강도가 다른 분해효소에 따라 9~305 RVU로 일반 찹쌀전분과는 상이한 점도를 나타냈다. 이 경우 Fungamyl과 Kleis tase가 다소 높게 나왔으며, 이는 일반 찹쌀 전분보다 효소처리 영향은 적게 받고 가교화의 영향이 많이 받아 높게 나타난 결과라고 할 수 있다. 반대로 Termamyl과 Liquozyme이 다소 낮게 나왔으며, 일반 전분보다 효소의 영향은 크게 받고 가교화의 영향을 적게 받아 낮아진 결과라고 할 수 있다. 최고 점도와 95℃에서 50℃로 냉각시킬 때에 전분 입자가 붕괴되기 쉬운 정도를 나타내는 breakdown의 경우 일반 찹쌀 전분이 112 RVU로 나타났으나, CLE 찹쌀 전분은 분해 강도가 다른 효소 처리에 따라

2~126 RVU로 나타났다. Breakdown 역시 상반된 경향을 보였는데 Termamyl과 Liquozyme의 경우 효소의 영향이 크게 작용하여 작아진 결과를 보였으며, Fungamyl과 Kleis tase의 경우는 효소의 영향이 적고 가교화의 영향이 크게 작용한 결과라 하겠다.

냉각 후 점도가 상승하는 정도(노화의 정도)를 나타내는 Setback의 경우 CLE 처리 찹쌀 전분이 2~53 RVU 로 일반 찹쌀 전분의 24 RVU 보다 Fungamyl, Kleis tase는 높아지고, Termamyl, Liquozyme은 낮아지는 경향을 보였다. 가지 결합의 분해로 효소처리가 아밀로펙틴의 노화도를 감소시킨 것으로 생각 되어진다.

점도가 가열에 의해 감소하다가 95℃에서 2.5분 유지 후 냉각시키면서 점도가 다시 증가하는 점인 holding strength은 최저 점도를 나타낸다. 이 경우 일반 찹쌀 전분은 94 RVU 이고 CLE 처리 찹쌀 전분은 7~186 RVU 를 나타내었다.

Table 23. RVA pasting properties of CLE waxy rice starches

Sample	Pasting temp. (°C)	Peak viscosity (RVU ^{**})	Peak time (min)	Holding strength (RVU)	Final viscosity (RVU)	Break down (RVU)	Setback (RVU)
Native waxy rice starch	64.7±0.2 ^{b*}	205±1 ^a	3.7±0.0 ^a	94±1 ^c	117±0 ^c	112±2 ^c	24±1 ^c
POCl ₃ 0.002% + Fungamyl	66.7±0.7 ^a	291±1 ^b	3.6±0.0 ^b	165±1 ^b	206±0 ^b	126±0 ^a	41±1 ^b
POCl ₃ 0.002% + Termamyl	67.2±0.6 ^a	9±1 ^e	3.3±0.0 ^c	7±1 ^e	9±1 ^e	2±0 ^e	2±0 ^d
POCl ₃ 0.002% + Liquozyme	65.7±0.7 ^{ab}	23±1 ^d	3.3±0.1 ^c	14±0 ^d	18±0 ^d	9±1 ^d	4±0 ^d
POCl ₃ 0.002% + Kleistase	64.6±0.2 ^b	305±4 ^a	3.6±0.0 ^{ab}	186±6 ^a	239±6 ^a	119±1 ^b	53±1 ^a

* Values followed by the same letter in the same column are not significantly different (p<0.05).

** RVU : Rapid Visco-analyzer Units.

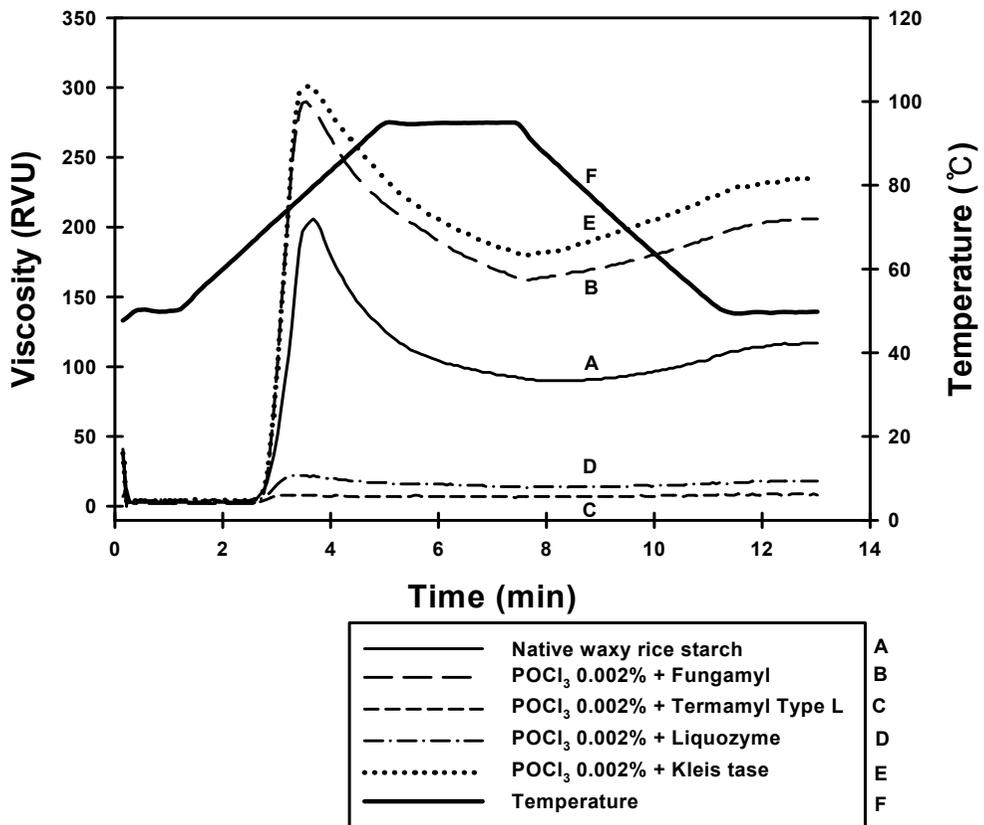


Fig. 32. RVA pasting properties of CLE waxy rice starches.

6) DSC 열적 특성

CLE 찹쌀 전분의 DSC 열적 특성 값을 Table 24에 나타내었다. 일반 찹쌀 전분의 경우 호화개시온도(T_0)는 55.5°C 였으나, CLE 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl 에서는 56.5°C, Termamyl 에서는 55.9°C, Liquozyme 에서는 55.6°C, Kleis tase 에서는 56.1°C로 나타나는 것으로 보아 가교화 및 효소처리가 호화개시온도에 영향을 주지 않는 것으로 보여진다. 최대호화온도(T_p)의 경우 일반 찹쌀 전분은 67.6°C이고, CLE 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl 에서는 66.9°C, Termamyl 에서는 66.5°C, Liquozyme 에서는 65.4°C, Kleis tase 에서는 65.5°C로

일반 찹쌀 전분보다 다소 감소하였다. 호화종결온도(T_c)의 경우 일반 찹쌀 전분은 79.1°C 이고, CLE 찹쌀 전분의 경우 효소 Fungamyl 에서는 80.1°C , Termamyl 에서는 76.9°C , Liquozyme 에서는 78.4°C , Kleis tase 에서는 77.2°C 로 나타났다.

호화엔탈피(ΔH)는 일반 찹쌀 전분이 9.0 J/g , CLE 찹쌀전분의 경우 Fungamyl 에서는 8.5 J/g , Termamyl 에서는 8.4 J/g , Liquozyme 에서는 8.9 J/g , Kleis tase 에서는 8.8 J/g 로 나타나 일반 찹쌀전분보다 낮은 엔탈피를 나타냈다. 따라서 가교화 및 효소처리가 찹쌀전분의 호화온도와 엔탈피에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다.

Table 24. Differential scanning calorimetric characteristics of CLE waxy rice starches

Sample	Melting temperature($^\circ\text{C}$)			$\Delta T(^\circ\text{C})^4$	$\Delta H(\text{J/g})^5$
	T_0^1	T_P^2	T_C^3		
Native waxy rice starch	$55.5 \pm 0.1^{b*}$	67.6 ± 1.3^c	79.1 ± 1.0^a	23.6 ± 0.8^a	9.0 ± 0.5^a
POCl_3 0.002% + Fungamyl	56.5 ± 1.0^a	66.9 ± 0.2^{ab}	80.1 ± 0.5^a	23.6 ± 2.2^a	8.5 ± 0.4^a
POCl_3 0.002% + Termamyl Type L	55.9 ± 0.4^a	66.5 ± 0.9^a	76.9 ± 3.2^a	21.0 ± 0.6^a	8.4 ± 0.5^a
POCl_3 0.002% + Liquozyme	55.6 ± 1.0^a	65.4 ± 1.1^a	78.4 ± 2.4^a	22.8 ± 2.6^a	8.9 ± 0.6^a
POCl_3 0.002% + Kleis tase	56.1 ± 0.7^a	65.5 ± 0.2^a	77.2 ± 0.6^a	21.1 ± 1.4^a	8.8 ± 0.8^a

* Means with the same letter are not significantly different ($p < 0.05$).

¹⁾ T_0 , onset temperature; ²⁾ T_p , Peak temperature; ³⁾ T_c , completion temperature; ⁴⁾ ΔT , $T_c - T_0$; ⁵⁾ ΔT , crystal melting enthalpy.

나. 효소와 화학적 변형전분 및 WMFH 처리전분을 사용하여 유과제조 적성 및 관능적 품질특성 분석

1) 하이드록시프로필화 전분을 원료로 한 유과제조 및 품질특성

Table 25에 하이드록시프로필화 전분을 원료로 하여 유과제조시 원료의 증자전 및 반죽 및 파리치기 후 중간제품의 수분함량과 색도를 나타내었다. 찹쌀전분을 원료로 한 유과제조 공정의 가능성을 확인하기 위하여 현행 생산공정에서의 수분함량 조절과 동일한 범위로 수분을 가하여 증자전의 수분함량을 분석한 결과 하이드록시프로필화 전분을 원료로 한 경우 치환도 3, 6, 9 및 12%의 시료 모두 현행 찹쌀원료 (46%)보다 수분함량이 현저하게 낮은 것을 관찰하였으며, 원료 찹쌀전분 37% 보다도 낮은 26~32% 정도가 되었다. 이러한 결과는 원료에 수분 첨가 후 하이드록시프로필화 변형전분과 수분흡수 및 평형이 제대로 이루어지지 않았기 때문인 것으로 보인다.

파리치기후의 수분함량도 현행 대조구 원료보다 낮은 37~47% 수준을 보였다. 파리치기후의 반죽의 색도에서 백색도는 대조구 보다 현저하게 어두운 결과를 나타내었으며, 표면상태도 매끄럽지 못하고 거칠었다(Fig. 33). 또한 하이드록시프로필화 전분을 사용한 경우 반죽의 색상이 검은색을 띠는 것은 충분한 세척과정이 이루어 지지 않은 것 때문인 것으로 확인되었다.

반대기 형성이 가능하였던 현행 유과 제조 대조구, 원료 찹쌀전분 및 치환도 6의 하이드록시프로필화 전분을 사용한 유과 바탕의 형태를 Fig. 34에 나타내었다. 치환도 6의 하이드록시프로필화 전분을 사용한 유과 바탕은 색상과 표면이 대조구에 비교시 양호하지 않음을 알 수 있다. 따라서 반죽의 수분함량 조절과 하이드록시프로필화 전분 제조 후 미반응 물질을 완전히 제거하는 세척공정이 중요한 품질관리 인자임을 알 수 있다.

Table 25. Moisture content and color value of raw material and starch dough prepared with hydroxypropylated starch

Process	Samples	Moisture (%)	Color value		
			L	a	b
Before steaming	SC	46.46			
	WRS	37.36			
	HP3	26.67			
	HP6	32.11			
	HP9	24.57			
	HP12	31.74			
After steaming	SC	50.94	81.89	-1.74	9.77
	WRS	48.75	70.80	-1.22	7.51
	HP3	47.33	60.79	-0.01	7.25
	HP6	36.12	39.61	0.42	3.68
	HP9	37.35	72.31	-0.89	3.79
	HP12	36.98	55.86	-0.22	6.20

SC, control; WRS, raw waxy rice starch; HP3, 3% hydroxypropylated starch; HP6, 6% hydroxypropylated starch; HP9, 9% hydroxypropylated starch; HP12, 12% hydroxypropylated starch.



Fig. 33. Appearance of waxy starch dough after punching
SC, control; WS-EC, raw waxy starch; HP3, 3% hydroxypropylated starch; HP6, 6% hydroxypropylated starch; HP9, 9% hydroxypropylated starch; HP12, 12% hydroxypropylated starch.



Fig. 34. Appearance of yukwa base.

SC, control; WS-EC, raw waxy starch; HP6, 6% hydroxypropylated starch.

2) 고압유동화처리에 의하여 제조한 전분을 원료로 한 유과제조 및 품질특성

표 26에 고압유동화 공정에 의하여 제조한 변형전분을 사용하여 유과제조시 반죽의 증자 및 파리치기 후 중간제품의 수분함량과 색도를 나타내었다. 하이드록시프로필화 전분을 원료로 한 것과 같이 현행 생산공정에서의 수분함량 조절과 동일한 범위로 수분을 가하여 증자전후 및 반죽의 파리치기 후 수분함량과 색도분설 결과를 표 26에 나타내었다. 현행 유과제조 공정에 의한 원료는 증자전, 증자 후 및 파리치기 후 48% 정도의 수분함량을 유지하는 것을 알 수 있다. 증자 전후 및 파리치기 후의 수분함량은 현행 유과생산 공정에 의한 대조구에 비하여 크게 낮은 수준이었다. 파리치기 후 반죽의 백색도는 대조구와 비교시 약간 낮은 값을 보였으나, 전반적으로 양호하였다(Fig. 35). 한편, Fig. 36에 반테기 형성이 가능하였던 현행 유과제조 대조구, 찹쌀전분, HF3 및 HF8을 원료로 한

유과바탕의 형태를 나타내었다. 대조구(SC)에 비하여 찹쌀전분, HF3 및 HF8은 팽화정도 및 표면 상태가 현저하게 떨어지는 것을 알 수 있다.

Table 26. Moisture content and color value of raw material and starch dough prepared with high pressure microfluidized starch

Process	Samples	Moisture (%)	Color value		
			L	a	b
Before steaming	SC	46.77			
	WRS	32.77			
	HF3	30.34			
	HF8	29.78			
After steaming	SC	48.94			
	WRS	38.46			
	HF3	33.79			
	HF8	32.13			
After punching	SC	47.83	75.36	-1.75	7.33
	WRS	36.66	70.72	-1.07	-1.22
	HF3	33.14	72.28	-0.98	0.61
	HF8	33.61	71.33	-1.00	0.74

SC, control; WRS, raw waxy rice starch; HF3, microfluidized starch(30%, 25,000psi, 3 passed); HF8, microfluidized starch(30%, 25,000psi, 5 passes).

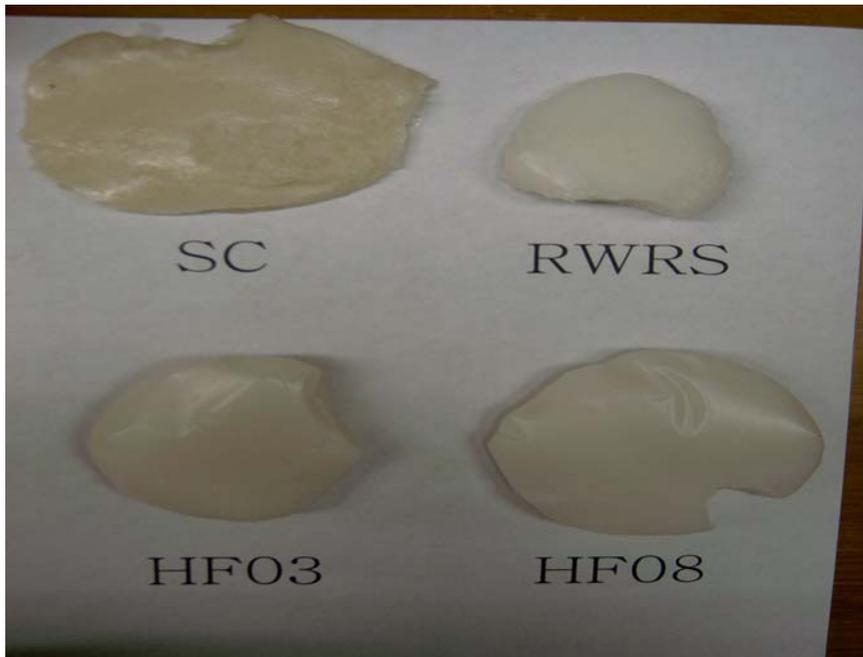


Fig. 35. Appearance of waxy rice starch dough after punching. SC, control; RWRS, raw waxy starch; HF03, microfluidized starch (30%, 25,000psi, 3 passes); HF08, microfluidized starch (30%, 25,000psi, 5 passes).



Fig. 36. Appearance of *yukwa* base.

SC, control; CON, raw waxy starch; HF3, microfluidized starch (30%, 25,000psi, 3 passes); HF8, microfluidized starch (30%, 25,000psi, 5 passes).

3) 가교전분을 원료로 한 유과제조 및 품질 특성

가교결합 변형전분을 원료로 하여 유과제조시 원료의 증자 전후 및 짜리치기 후의 중간제품의 수분함량과 색도변화를 대조구와 같이 표 27에 나타내었다. 증자전은 수분평형이 제대로 이루어 지지 않아 대조구에 비하여 수분함량이 크게 낮았다. 그러나 증자 후 가교결합 정도에 따른 원료간에 차이를 보이긴 하였지만, 비교적 높은 수분함량을 보인 것을 알 수 있다. 짜리치기 후 반죽의 백색도는 대조구에 비하여 높았으며, 가교결합 정도가 증가할수록 백색도가 높아진 것을 알 수 있다. 짜리치기 후의 반데기의 상태를 Fig. 37에 나타내었다. 가교결합도가 인 가교전분을 사용한 반데기 전부 비교적 양호한 형태를 보이고 있다. 가교전분을 사용하여 제조한 유과바탕을 Fig. 38에 나타내었다. CR02>CR04>CR08 순으로 가교결합도가 클수록 유과바탕의 팽화정도가 감소하는 것을 알 있다. 따

라서 가교결합 정도의 조절과 수분조절을 통한 적정 조건을 확립하는 것이 요구된다고 판단된다.

Table 27. Moisture content and color value of raw material and starch dough prepared with cross-linked starch

		Moisture (%)	Color value		
			L	a	b
Before steaming	SC	46.52			
	WRS	37.93			
	CR02	37.62			
	CR04	33.10			
	CR06	31.33			
	CR08	31.06			
After steaming	SC	51.11			
	WRS	44.60			
	CR02	51.88			
	CR04	39.35			
	CR06	44.40			
	CR08	39.73			
After punching	SC	49.07	75.12	-1.51	7.54
	WRS	42.93	63.80	-1.36	10.16
	CR02	40.62	62.93	-0.74	2.12
	CR04	36.40	77.09	-0.62	2.92
	CR06	-	79.40	-0.67	2.97
	CR08	37.77	75.26	-0.75	4.41

SC, control; WRS, raw waxy starch; CR02, 2% cross-linked starch; CR04, 4% cross-linked starch; CR06, 6% cross-linked starch; CR08, 8% cross-linked starch.

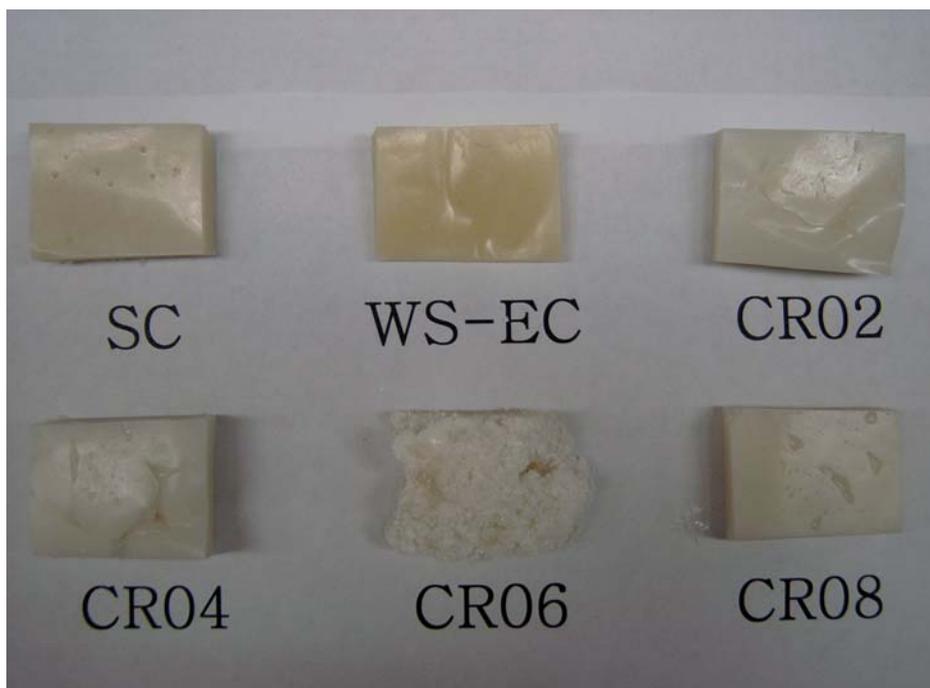


Fig. 37. Appearance of waxy rice starch dough after punching.

SC, control; WS-EC, raw waxy starch; CR02, 2% cross-linked starch; CR04, 4% cross-linked starch; CR06, 6% cross-linked starch; CR08, 8% cross-linked starch.

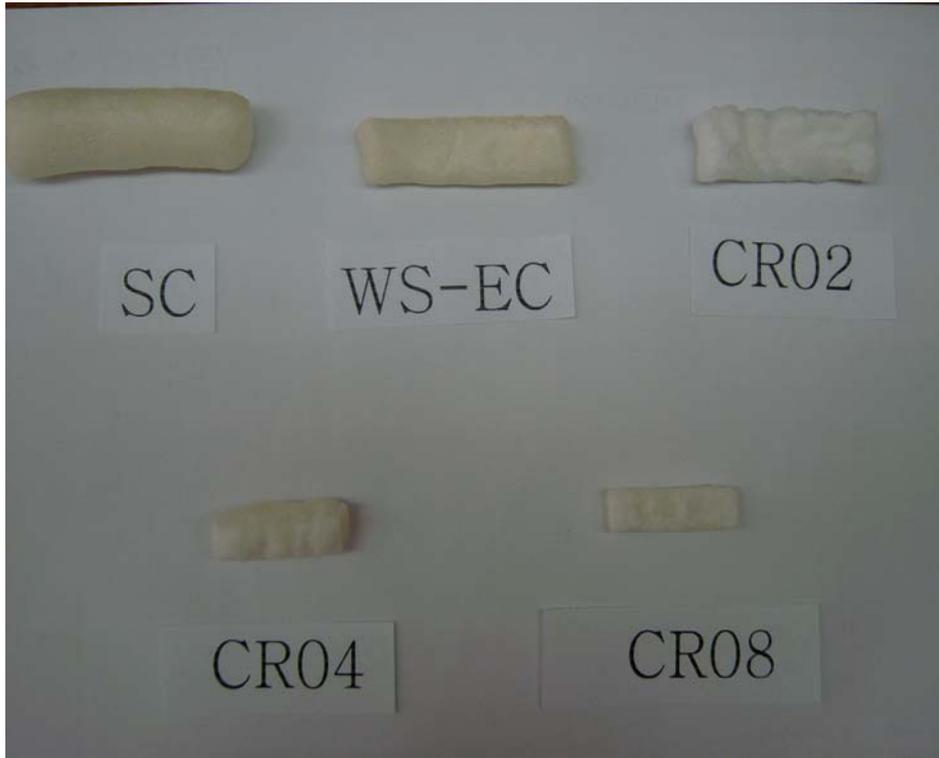


Fig. 38. Appearance of *yukwa* base.

SC, control; WS-EC, raw waxy starch; CR02, 2% cross-linked starch; CR04, 4% cross-linked starch; CR06, 6% cross-linked starch; CR08, 8% cross-linked starch.

4) 유과바탕의 조직감 및 색도분석

하이드록시프로필화, 고압유동화처리 및 가교결합 전분을 사용하여 제조한 유과바탕의 조직감과 색도분석 결과를 Table 28에 나타내었다. 유과 바탕의 조직감은 현행 제조공정의 유과바탕이 생산실험 일자에 따른 차이는 있지만 24,000, 32,000, 46,000 g/cm² 정도의 단단함을 나타내고 있다. 하이드록시프로필화 전분의 경우 순수 찹쌀전분과 HP6는 조직감이 큰 차이를 나타내지 않고 비슷하였으나, 백색도는 HP6가 대조구에 비하여 크게 낮았다. 고압유동화처리 전분을 사용

한 경우 순수 찹쌀전분과 HF3 및 HF8는 대조구에 비하여 조직감의 강도가 2배 이상 높은 결과를 보였다.

가교결합 전분의 경우 가교결합도가 제일 낮은 CR02가 대조구에 비하여 2배 정도 큰 조직감을 보였으며, 가교결합도가 큰 CR04와 CR08는 유과바탕의 조직감이 대조구에 비하여 10배 정도 큰 값을 보였다. 따라서 가교결합 정도가 크면 유당시 팽화가 잘 일어나지 않아 조직감이 높아 진다는 것을 알 수 있는 실험결과로 판단된다.

Table 28. Textural property and color value for *yukwa* base prepared from various modified waxy rice starches

Modification	Samples	Hardness (g/cm ²)	Color value		
			L	a	b
HP	SC	24193.55	73.62	-1.10	4.36
	WRS	208317.31	78.36	-1.26	12.47
	HP6	215208.34	59.72	0.13	5.52
HF	SC	45729.17	75.09	-1.36	9.15
	WRS	110486.12	80.33	-0.76	2.65
	HF3	100347.23	81.33	-0.97	3.62
	HF8	145916.67	84.48	-0.72	2.83
CR	SC	32386.37	75.05	-1.47	6.40
	WRS	65486.11	74.11	-1.40	7.10
	CR02	79427.09	76.84	-0.39	1.56
	CR04	368294.25	80.15	-0.92	4.29
	CR08	302564.09	83.95	-0.69	4.41

SC, control; WRS, raw waxy starch; HP6, hydroxypropylated starch with DS 6; HF3, microfluidized starch (30%, 25,000psi, 3 passes); HF8, microfluidized starch (30%, 25,000psi, 5 passes); CR02, 2% cross-linked starch; CR04, 4% cross-linked starch; CR08, 8% cross-linked starch.

제 6 절 유과 생산공정 분석

가. 화학적, 효소적 및 WMFH 공정에 의한 변형참쌀전분 사용시 침지공정 대체 효과 분석

1) 효소 및 화학적 복합변형전분을 원료로 한 유과제조 공정

현행 유과 제조공정중 침지공정을 개선하기 위하여 현장 생산공정을 기준으로 현장실험 조건을 그림 39에 나타내었다. 제시된 생산공정은 현행공정중 찹쌀의 침지 및 분쇄단계가 생략된 공정으로서, 찹쌀전분 원료에 수분을 가하여 직접 반죽하는 공정이 첫 단계가 됨으로서 침지공정이 생략된 개선공정의 특징을 갖는다. 이 후의 공정은 그림에서 나타낸 바와 같이 현행 현장실험 조건을 동일하게 적용하였다.

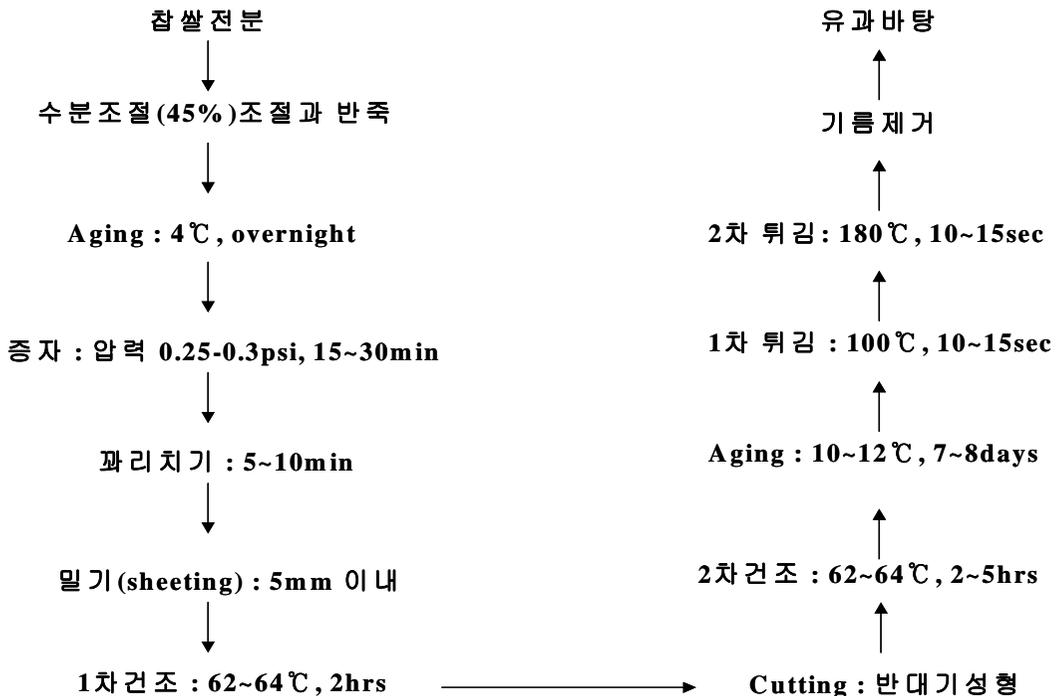


그림 39. 유과 제조공정의 개선을 위한 현장실험 조건.

2) 산처리 전분의 제조 및 유과제조 특성

산처리 전분의 제조는 찹쌀전분을 0.08N 염산용액에 42% 농도로 분산한 후 45℃로 유지하면서 서서히 교반하면서 1~4시간 동안 반응시킨 후 0.05N NaOH 용액으로 중화시킨 후 증류수로 세척하고 실온에서 건조하여 실험에 사용하였다. 제조한 산처리 전분의 이화학적 특성은 Table 29와 같다. 산처리 정도가 증가할 수록 전분의 부분적인 붕괴가 유도되어 점도가 감소하며, 특히 열시차주사분석 결과 전분의 엔탈피가 산처리 정도에 비례적으로 감소하였다. 가열점도 특성을 분석한 RVA 결과를 Table 30에 나타내었는데, peak 점도, breakdown 점도, 최종점도, setback 등 전체적인 점도특성이 산처리 정도에 비례하여 감소하는 결과를 보였다.

Table 29. Physicochemical properties of acid-thinned waxy rice starches

Samples	Moisture (%)	Intrinsic viscosity (ml/g)	DSC properties	
			onset(°C)	enthalpy(J/g)
WRS	9.29	1.56	65.28	16.31
AT1	9.99	1.48	64.01	15.75
AT2	9.84	1.15	64.53	15.34
AT3	10.46	1.27	64.83	14.65
AT4	9.59	0.91	65.84	14.54

WRS, raw waxy rice starch; AT1, acid-thinned for 1 hr; AT2, acid-thinned for 2 hrs; AT3, acid-thinned for 3 hrs; AT4, acid-thinned for 4 hrs.

Table 30. RVA characteristics of acid-thinned waxy rice starches

Samples	Peak1 (RVU)	Trough1 (RVU)	Breakdown (RVU)	Final viscosity (RVU)	Setback (RVU)	Peak time (min)	Pasting temp(°C)
WRS	262.92±0.88	114.61±1.09	148.30±1.81	148.50±1.68	33.89±0.88	3.47±0.00	71.87±0.03
AT1	188.25±0.52	80.39±0.55	107.86±0.51	100.92±0.87	20.53±0.92	3.49±0.03	74.28±0.08
AT2	156.53±0.46	64.25±0.80	92.28±0.35	81.64±0.71	17.39±0.33	3.45±0.04	73.83±0.45
AT3	125.11±0.41	49.92±0.51	75.19±0.54	63.47±0.40	13.56±0.34	3.47±0.00	-
AT4	89.36±0.67	30.75±0.37	58.61±0.41	40.86±0.31	10.11±0.10	3.40±0.00	-

WRS, raw waxy rice starch; AT1, acid-thinned for 1 hr; AT2, acid-thinned for 2 hrs; AT3, acid-thinned for 3 hrs; AT4, acid-thinned for 4 hrs.

산처리 전분을 사용하여 유과제조 현장실험을 실시하고 증자전후 및 짜리치기 후 수분함량과 색도분석 결과를 Table 31에 나타내었다. 산처리 전분의 경우 대조구와 비슷한 수분함량을 유지하였으며, 백색도는 산처리 1시간 시료가 찹쌀 전분 대조구보다 높았으며, 산처리 시간이 증가할수록 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 한편, 유과바탕의 조직감은 산처리 2시간 및 3시간 시료가 대조구 시료보다 매우 높은 값을 보였으나, 산처리 4시간 시료는 대조구와 비슷한 단단함을 보여 주었다(Table 32). 유과바탕의 백색도는 대조구와 비슷한 정도를 보였다.

Table 31. Moisture content and color value of raw material and starch dough prepared with acid-thinned starch

Process	Samples	Moisture (%)	Color value		
			L	a	b
Before steaming	SC	-	-	-	-
	WRS	48.86			
	AT2	50.07			
	AT3	47.37			
	AT4	46.29			
After steaming	SC	-			
	WRS	58.11			
	AT2	55.53			
	AT3	50.76			
	AT4	50.97			
After punching	SC	-			
	WRS	42.36	69.76	-0.24	-2.81
	AT2	51.31	83.22	-1.78	-0.95
	AT3	44.47	63.31	-1.82	0.41
	AT4	45.08	58.84	-2.35	2.34

Table 32. Textural property and color value for yukwa base prepared from acid-thinned waxy rice starches

Samples	Hardness (g/cm ²)	Color value		
		L	a	b
SC	53819.45	72.47	-0.90	3.38
WRS	387807.53	71.28	-0.44	0.91
AT2	293229.19	73.18	-0.59	1.77
AT3	104759.84	69.92	-0.65	2.16
AT4	63043.90	67.86	-0.89	3.21

3) 산-고압유동화 병행처리 변형 찹쌀전분의 제조 및 유과제조 특성

유과 생산공정의 효율성을 높이기 위한 방법으로 찹쌀전분을 0.08% 염산용액에 분산시킨 후 고압유동화(18,000 psi, 1~3회 통과) 처리를 함으로서 산-압력의 병행처리에 의한 변형 찹쌀전분을 제조하였다. 산-고압유동화 병행처리에 의하여 제조한 변형 찹쌀전분의 이화학적 특성을 Table 33에 나타내었다. 고유점도는 산-고압유동화 병행처리에서 통과 횟수가 증가하면서 감소하였으며, 동시에 흡열엔탈피도 낮아졌다. 따라서 산처리 반응에 소요되는 시간을 1~4시간 유지할 필요가 없이 고압처리를 동시에 수행하면서 찹쌀 변형전분을 제조할 수 있음을 확인하였다.

산-고압유동화 병행처리 변형 찹쌀전분의 가열점도 특성을 Table 34에 나타내었다. 산-고압유동화 병행처리 변형 찹쌀전분은 산처리 전분보다 높은 점도를 유지하고 있는 것을 알 수 있으며, 유과제조 특성상 전분분자의 구조가 크게 변하지 않는 정도까지 변형시킬 수 있는 적절한 공정이라고 판단된다.

Table. 33. Physicochemical properties of acid-thinned/high pressure microfluidized waxy rice starches

Samples	Moisture (%)	Intrinsic viscosity (ml/g)	DSC properties	
			onset(°C)	enthalpy (J/g)
WRS	9.29	1.56	65.28	16.31
1P	4.74	1.37	62.04	15.25
2P	1.44	1.31	61.43	14.70
3P	1.07	1.20	61.29	14.50

WRS, raw waxy rice starch; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

Table 34. RVA characteristics of acid-thinned/high pressure microfluidized waxy rice starches

Samples	Peak1 (RVU)	Trough1 (RVU)	Breakdown (RVU)	Final viscosity (RVU)	Setback (RVU)	Peak time (min)	Pasting temp(°C)
WRS	262.92±0.88	114.61±1.09	148.30±1.81	148.50±1.68	33.89±0.88	3.47±0.00	71.87±0.03
1P	275.32±2.54	120.96±1.98	154.36±2.70	146.68±0.97	25.72±2.12	3.40±0.00	66.17±0.06
2P	263.44±2.11	115.25±0.96	148.19±2.21	140.25±0.71	25.00±0.25	3.47±0.00	66.27±0.08
3P	246.44±3.15	111.83±1.37	134.60±1.81	134.79±1.08	22.96±1.21	3.47±0.00	66.22±0.08

WRS, raw waxy rice starch; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

산-고압유동화 병행처리 전분의 증자전후 및 짜리치기 후의 수분함량과 색도 분석결과를 Table 35에 나타내었다. 짜리치기 후 수분함량과 백색도가 시료간에 약간의 차이를 보였다. 산-고압유동화 병행처리 전분의 증자전후, 짜리치기 후 및 반데기 제조과정중의 관능특성을 표 36에 나타내었다. 산-고압유동화 병행처리 통과 횟수가 증가할수록 반데기 형성이 용이함을 알 수 있으며, 특히 3번 통과 처리한 경우 대조구와 비슷한 물성을 보였다 (Fig. 40, 41). 산-고압유동화 병행처리 전분을 사용한 유과바탕의 조직감과 색도분석 결과를 Table 37에 나타내었다. 유과의 조직감은 대조구보다 약간씩 높은 단단함을 보였으나 대체로 양호하였으며, 산-고압유동화 병행처리 통과 횟수가 증가함에 따라서 조직감이 감소하였다. 또한 유과의 백색도는 대조구와 비슷한 결과를 보였으며, 산-고압유동화 병행처리 3번 통과 시료는 다른 시료에 비하여 약간 백색도가 떨어졌다 (Fig. 42, 43).

Table 35. Moisture content and color value of starch dough prepared by acid-thinning/high pressure microfluidization

Process	Samples	Moisture (%)	Color value		
			L	a	b
Before steaming	SC	48.34			
	WRS	45.10			
	1P	43.68			
	2P	44.46			
	3P	44.98			
After steaming	SC	40.15			
	WRS	37.26			
	1P	38.11			
	2P	37.18			
	3P	42.35			
After punching	SC	50.69	67.51	-1.00	6.01
	WRS	40.54	60.09	-0.59	-3.30
	1P	36.85	62.45	-0.79	-3.42
	2P	38.77	61.09	-0.71	-0.66
	3P	41.38	56.46	-0.45	6.01

SC, control; WRS, raw waxy rice starch; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

표 36. 산-고압처리 찹쌀전분의 증자 및 파리치기후 관능검사

시료	증자후 상태	파리치기 후 상태	반데기밀기	1차 건조후 반데기
SC	°얇은 뽕	노란색 °외관은 처리전분에 비하여 떨어 지나 가장 찰지며 노화가 가장 늦게 이루어진다.	Pizza dough와 유사한 물성	양호
WRS	°약간 덜 익은 상태로 보이거나 완전호화된 상태 °색상이 매우 힘	° 반죽이 SC에 비하여 약간 단 단함	약간의 탄성이 있으나 무리없이 밀림	양호
1P	°색상이 힘	° 반죽이 SC에 비하여 크게 단 단하고 2P 보다 부드러움 ° 2P와 외관이 비슷함	약간의 탄성이 있으나 무리없이 밀림	양호
2P	°색상이 힘	° SC에 비하여 크게 단단함 ° 1P보다 단단하며 탄성이 강함 ° 반죽의 균기속도가 가장 빠름	약간의 탄성이 있으나 무리없이 밀림	양호
3P	°검은 뽕	° 반죽의 강도가 적당한 수준 ° 색이 가장 어두우나 물성이 가 장 좋음 ° 반죽상태가 SC와 매우 비슷	SCI과 유사한 물성	양호

Table 37. Textural property and color value for *yukwa* base prepared from acid-thinned/high pressure microfluidized starches

Samples	Hardness (g/cm ²)	Color value		
		L	a	b
SC	62647.72	78.57	-0.60	8.37
WRS-(T)	45905.63	73.66	-0.81	3.91
1P	86098.37	77.61	-0.83	4.07
2P	74081.30	78.75	-0.59	3.81
3P	41522.33	63.05	-0.53	4.48

SC, control; WRS, raw waxy rice starch; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

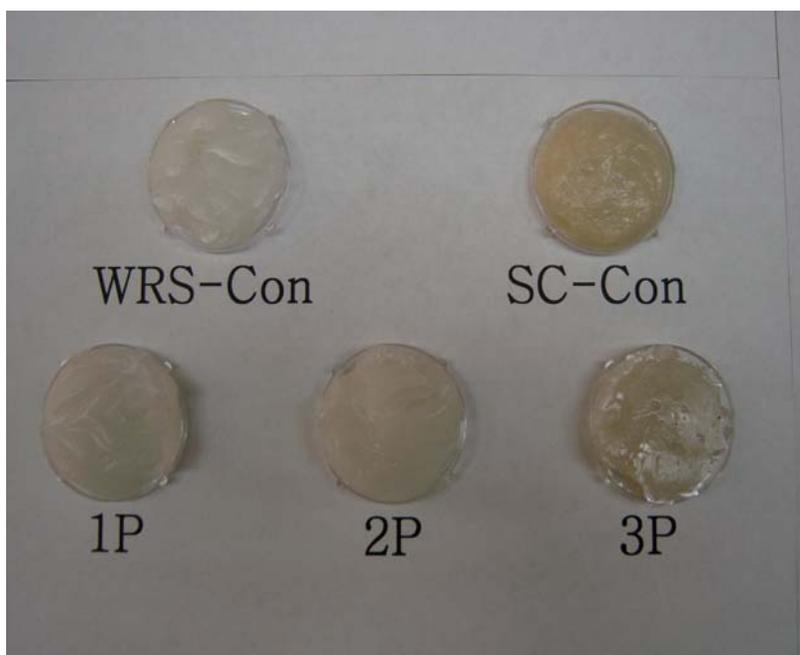


Fig. 40. Appearance of waxy rice starch dough after punching. WRS-Con, raw waxy rice starch; SC-Con, control; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

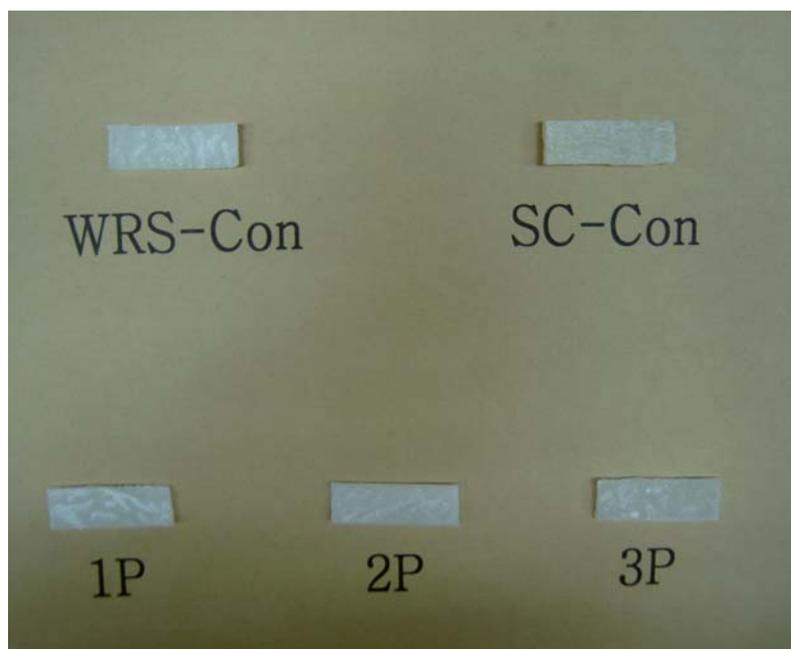


Fig. 41. Appearance of *bandegi* for *yukwa*.

WRS-Con, raw waxy rice starch; SC-Con, control; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

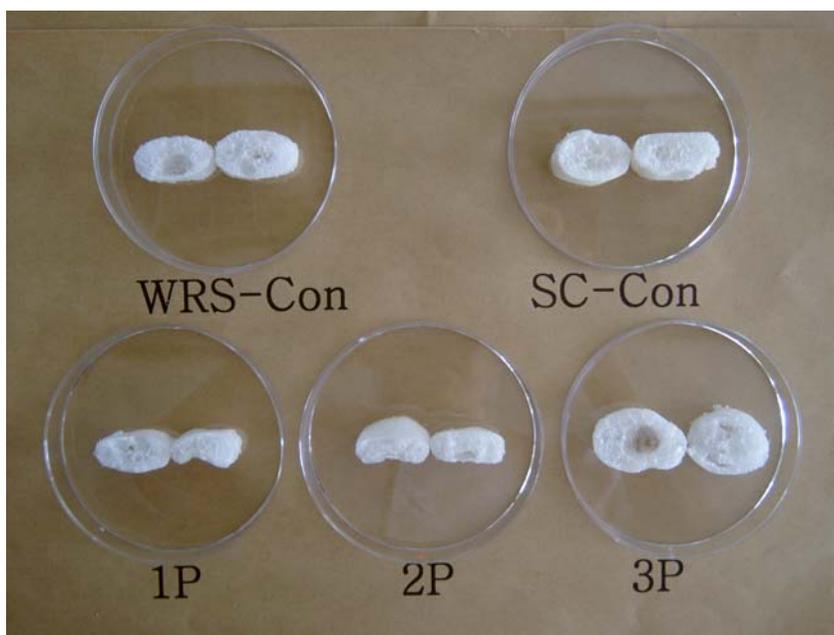


Fig. 42. Cross sectional view of *yukwa* base.

WRS-Con, raw waxy rice starch; SC-Con, control; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

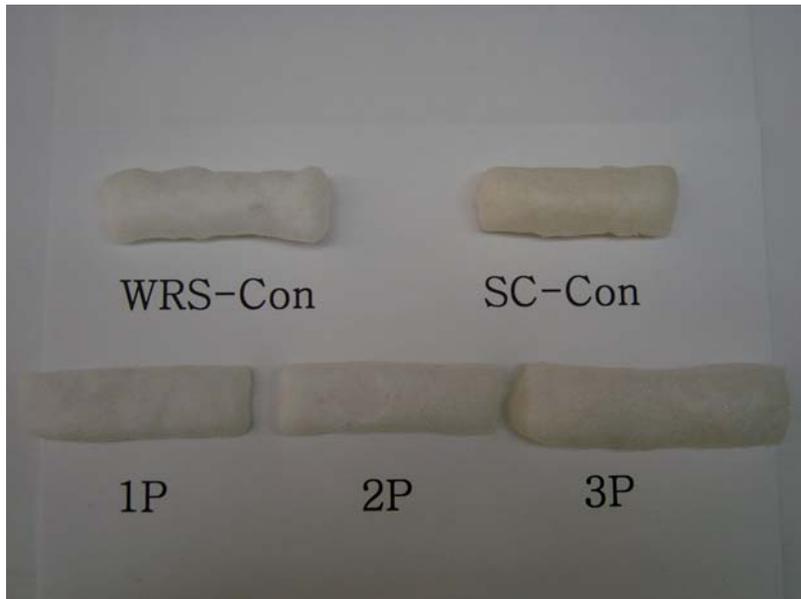


Fig. 43. Appearance of *yukwa* base.

WRS-Con, raw waxy rice starch; SC-Con, control; 1P, 1 pass of acid-thinning/high pressure microfluidization; 2P, 2 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization; 3P, 3 passes of acid-thinning/high pressure microfluidization.

나. 유과 생산공정의 물질수지 분석

현행 유과제조공정과 본 연구에서 물리화학적 변형을 통하여 제조한 찹쌀전분을 사용한 유과생산 공정에 걸친 물질수지를 분석한 결과를 Table 38에 나타내었다. 현행 공정과 다양한 변형전분을 사용하여 유과바탕을 제조하는 과정에서 유탕단계까지 최초 투입한 찹쌀과 변형전분의 수율을 측정하였다. 현행 유과제조 공정에서는 찹쌀을 원료로 사용하면서 침지공정을 거친 후 수율이 92.5%를 보였으나, 변형전분을 사용할 경우 침지공정이 생략되기 때문에 원료의 손실이 발생하지 않는다. 그리고 후속공정인 milling, steaming, mixing, sheeting, 반데기 과정까지 수율의 변화는 크게 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 다만 유탕후 약간의 수율 변화가 발생하며, 현행 유과제조시 유과바탕까지의 수율은 최초로 원료를 기준으로 85% 정도에 이른다. 한편, 찹쌀전분과 변형전분 가교전분, 하이드록시프로필화 전분, 고압 유동화 처리전분 등은 92.5%의 수율을 보였으며, 산과 고압병행 처리전분의 경우 약간 낮은 90%의 수율을 보였다. 따라서 찹쌀전분 또는 변형전분을 유과제조용 전분으로 사용할 경우 현행 유과제조 공정과 비교할 때 제품의 수율은 5-7.5% 정도 높은 제품을 생산할 수 있는 것으로 판단된다.

다만, 변형전분 제조시 변형전분의 수율이 75-88% 정도를 보이기는 하나 상업용 대량생산시 소요되는 변형전분의 원료는 유과제조 특성에 맞는 전분을 상업용 전분 제조업체로부터 공급받는다면 원료공급에는 문제가 없을 것으로 판단된다.

Table 38. Mass balance of *yukwa* production

Process	Yield depend on the raw materials (basis: kg, %, dry matter)									
	Control		RWRS		CR2		HF3		HFA3	
	wt	yield	wt	yield	wt	yield	wt	yield	wt	yield
Raw material	4.0	-	4.0	-	4.0	-	4.0	-	4.0	-
Steeping	3.5	87.5	-	-	-	-	-	-	-	-
Milling	3.5	87.5	-	-	-	-	-	-	-	-
Steaming	3.5	87.5	3.9	97.5	3.9	97.5	3.9	97.5	3.9	97.5
Mixing	3.5	87.5	3.9	97.5	3.9	97.5	3.9	97.5	3.9	97.5
Sheeting	3.5	87.5	3.8	95	3.8	95	3.8	95	3.8	95
<i>Bandegi</i>	3.5	87.5	3.8	95	3.8	95	3.8	95	3.8	95
Frying	3.4	85	3.7	92.5	3.7	92.5	3.7	92.5	3.6	90

Control, commercial product; RWRS, raw waxy rice starch; CR2, 2% cross-linked waxy rice starch; HF3, microfluidized waxy rice starch (30%, 25,000psi, 3 passes); HFA3, acid-thinning and microfluidized waxy rice starch (30%, 25,000psi, 3 passes).

제 7 절 찹쌀전분의 물성변환용 WMFH 공정개발

가. 찹쌀전분 처리용 WMFH 공정의 최적화

1) 찹쌀전분의 고압유동화 처리공정 해석

찹쌀전분의 고압유동화 처리를 통한 변형전분 제조조건의 해석은 반응공정변수 즉, 찹쌀전분의 농도(10~30%), 처리압력(15,000~25,000 psi) 및 순환횟수(3~5 recycle) 등에 따른 변형전분의 특성(전분손상도, 밀도, 호화개시온도, 최대호화온도, 호화엔탈피, 고유점도, 최대호화점도, 붕괴도, 최종점도, setback)을 반응표면분석 방법에 의하여 실시하였다. 3요소× 3수준에 의한 실험설계는 Table 39와

같으며, SAS 통계프로그램을 사용하여 다중2차회기방정식과 3차원 반응표면곡선 및 contour plot을 구하였다.

Table 39. Experimental design (3 factors×3 levels) for the high pressure microfluidization process of waxy rice starch

Variables Expt. No.	Independent Variables					
	Coded value			Uncoded value		
	X ₁	X ₂	X ₃	x ₁	x ₂	x ₃
1	-1	-1	-1	10	15,000	3
2	-1	+1	+1	10	25,000	5
3	+1	+1	-1	30	25,000	3
4	+1	-1	+1	30	15,000	5
5	+1	-1	-1	30	15,000	3
6	-1	+1	-1	10	25,000	3
7	-1	-1	+1	10	15,000	5
8	+1	+1	+1	30	25,000	5
9	-1	0	0	10	20,000	4
10	0	0	0	30	20,000	4
11	0	-1	0	20	15,000	4
12	0	0	0	20	25,000	4
13	0	0	-1	20	20,000	3
14	0	0	0	20	20,000	5
15	0	0	0	20	20,000	4
16	0	0	0	20	20,000	4

X₁, concentration of starch; X₂, pressure; X₃, No of passes.

고압유동화 처리에 의한 변형 찹쌀전분 제조에 관계하는 다중2차회기방정식을 Table 40에 나타내었다. 공정변수의 변형전분 특성에 대한 실험결과는 다중2차회기방정식에 잘 부합되었고, $P < 0.05$ 수준에서 만족하였다. 또한 결정계수(R^2)가 1에 근접할수록 방정식이 실험 측정치와 일치하였다. 특히 전분손상도, 호화개시온도, peak temperature, 호화엔탈피, RVA peak viscosity, breakdown, final viscosity, setback 등은 결정계수 0.77~0.98의 범위를 갖으며 $P < 0.05$ 수준에서 유의성이 높았다. 그러나 밀도와 고유점도에 대한 회기식 모델은 결정계수가 각각 0.62와 0.58를 나타내며, 적합하지 않았다.

Table 40. The second-order polynomials for the damaged starch, density, onset temperature, peak temperature, enthalpy, intrinsic viscosity, RVA peak, breakdown, final viscosity and setback from the central composite experimental design

Response variables	The second order polynomials	R ²
Damaged starch	$y = -0.28943X_1 - 0.00121X_2 + 2.878948X_3 + 0.005371X_1^2 + 0.000006375X_1X_2 + 0.000000315X_2^2 + 0.019625X_1X_3 + 0.00007325X_3X_2 - 0.447931X_3^2 + 6.732103$	0.96
Density	$y = 0.002954X_1 + 0.00006809X_2 - 0.17474X_3 - 0.0000906X_1^2 - 0.0000009275X_1X_2 - 0.000000019X_2^2 + 0.000654X_1X_3 + 0.000002098X_3X_2 + 0.0138361X_3^2 + 1.201889$	0.62
Onset temp	$y = -0.26833X_1 - 0.00256X_2 - 4.19919X_3 + 0.000476X_1^2 + 0.00001028X_1X_2 + 0.000000463X_2^2 + 0.013875X_1X_3 + 0.000135X_3X_2 + 0.142586X_3^2 + 97.336379$	0.79
Peak temp	$y = -0.24316X_1 - 0.00215X_2 - 1.44117X_3 + 0.003769X_1^2 + 0.00000515X_1X_2 + 0.000000389X_2^2 + 0.01025X_1X_3 + 0.000132X_3X_2 - 0.188103X_3^2 + 96.232345$	0.77
Enthalpy	$y = -0.27855X_1 + 0.002647X_2 + 0.218466X_3 + 0.005414X_1^2 - 0.00001X_1X_2 - 0.00000569X_2^2 + 0.044125X_1X_3 - 0.00017X_3X_2 + 0.156379X_3^2 + 3.37993$	0.99
Intrinsic viscosity	$y = 0.021361X_1 + 0.00009269X_2 - 0.68215X_3 + 0.000023724X_1^2 - 0.00000077X_1X_2 - 0.00000002X_2^2 - 0.00306X_1X_3 - 0.0000063X_3X_2 + 0.101072X_3^2 + 1.494699$	0.58
RVA peak viscosity	$y = -3.56345X_1 + 0.003884X_2 - 14.902X_3 + 0.094486X_1^2 - 0.00026X_1X_2 - 0.000000271X_2^2 + 0.29725X_1X_3 - 0.00302X_3X_2 + 4.258621X_3^2 + 464.15393$	0.96
Breakdown	$y = -3.73216X_1 + 0.00024X_2 - 38.7814X_3 + 0.052664X_1^2 - 0.00011X_1X_2 - 0.0000000766X_2^2 + 0.31675X_1X_3 - 0.00174X_3X_2 + 5.720914X_3^2 + 351.04102$	0.95
Final viscosity	$y = -0.84474X_1 + 0.003862X_2 + 9.733241X_3 + 0.048103X_1^2 - 0.00016X_1X_2 - 0.0000042X_2^2 + 0.05425X_1X_3 - 0.0016X_3X_2 + 0.405345X_3^2 + 197.60552$	0.97
Setback	$y = -1.01423X_1 + 0.000208X_2 - 14.1396X_3 + 0.006248X_1^2 - 0.0000027X_1X_2 - 0.000000701X_2^2 + 0.074X_1X_3 - 0.00031X_3X_2 + 1.864828X_3^2 + 84.644241$	0.98

2) 반응표면분석

Fig. 44~53는 고압유동화 처리에 의한 변형 찹쌀전분 제조에 있어 전분의 농도와 압력에 따른 반응표면곡선과 contour plot을 나타낸 것이다.

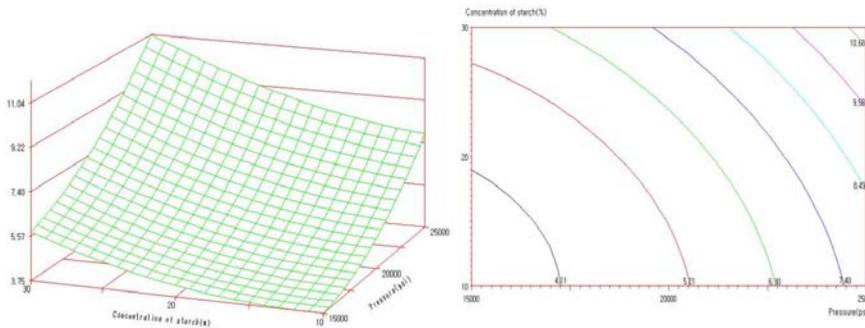


Fig. 44. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the starch damaged.

Fig. 44의 찹쌀전분의 고압유동화 처리에 있어서 찹쌀전분의 농도와 처리압력의 상호작용 효과를 살펴보면, 찹쌀전분의 농도와 처리압력이 증가할수록 전분의 손상도가 커짐을 알 수 있다. 본 실험범위에서 공정변수에 따라서 3~12% 정도의 전분손상도를 갖는 다양한 변형 찹쌀전분 시료를 확보할 수 있었다.

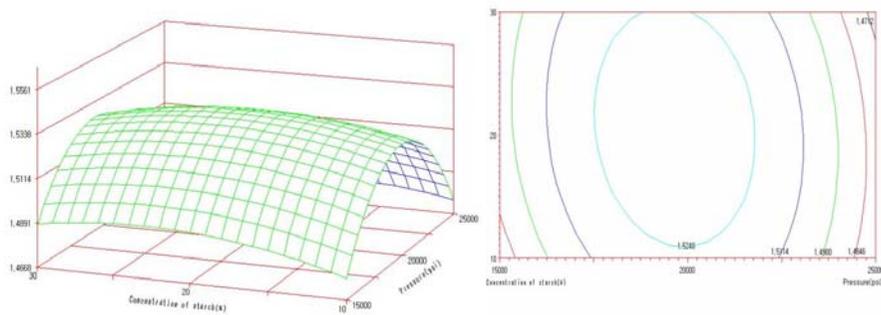


Fig. 45. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the density of starch.

고압유동화 처리후 변형찹쌀전분의 밀도는 찹쌀전분의 농도에는 큰 영향을 받

지 않았으나 처리압력은 20,000 psi 범위에서 최대 밀도를 갖는 결과를 보였다 (Fig. 45).

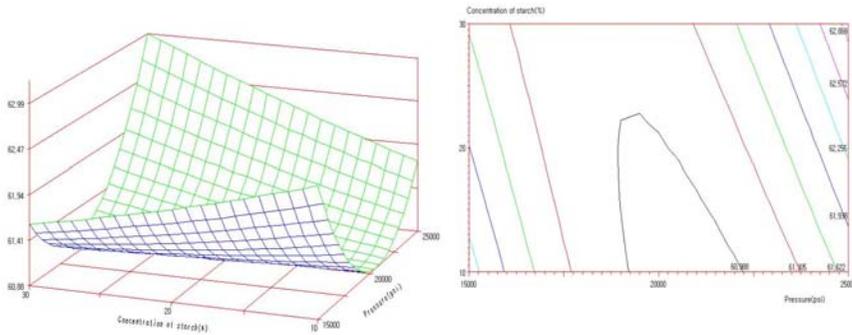


Fig. 46. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the onset temperature.

호화개시온도는 찹쌀전분의 농도와 처리압력이 높은 조건보다는 찹쌀전분의 농도와 처리압력이 낮은 조건에서 호화개시온도가 낮음을 알 수 있었고, 특히 밀도결과와 같이 20,000 psi 수준의 처리압력에서 찹쌀전분의 농도에 큰 영향을 받지 않으면서 낮은 호화개시온도를 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 유과제조시 전분의 손상을 최대한 억제하면서 전분입자의 손쉬운 팽윤을 유도함으로써 조직감이 좋은 유과를 제조할 수 있을 수 있다는 것을 입증하는 결과라고 판단된다(Fig. 46, 47).

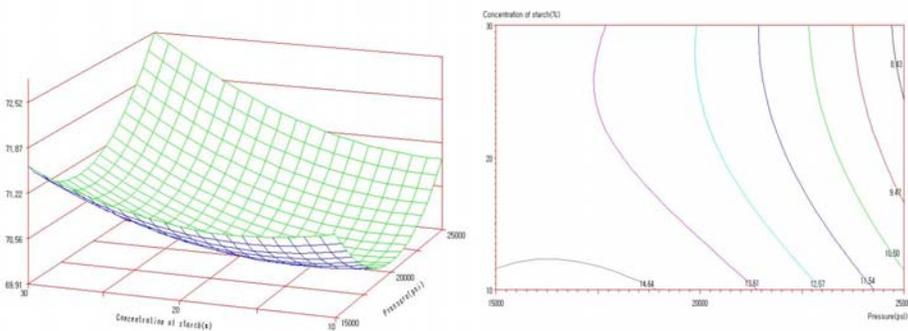


Fig. 47. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the peak temperature.

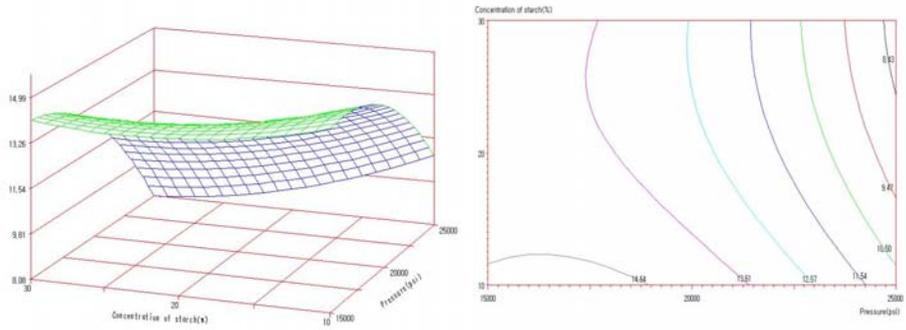


Fig. 48. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the endothermic enthalpy.

전분입자의 붕괴 및 팽윤력을 예측할 수 있는 중요한 인자중의 하나인 흡열엔탈피는 처리압력이 낮은 조건(15,000 psi)에서는 찹쌀전분의 농도에 큰 영향을 받지 않으나, 20,000 psi 정도에서 최대값을 보인 후 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 낮은 호화개시온도와 높은 호화엔탈피를 갖는 변형찹쌀전분을 얻을 수 있는 조건은 처리압력이 크게 지배함을 알 수 있다(Fig. 48).

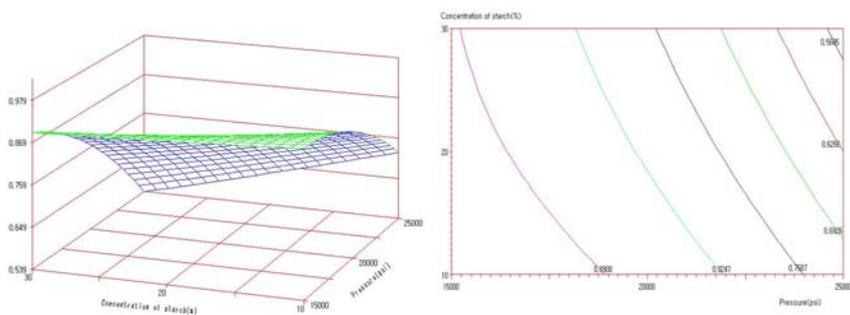


Fig. 49. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the intrinsic viscosity.

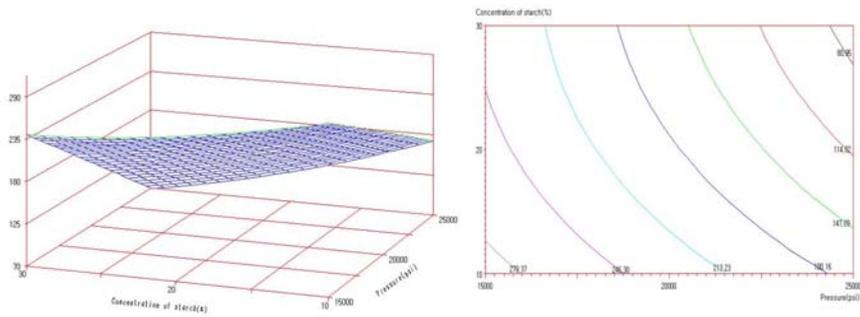


Fig. 50. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the peak viscosity of RVA.

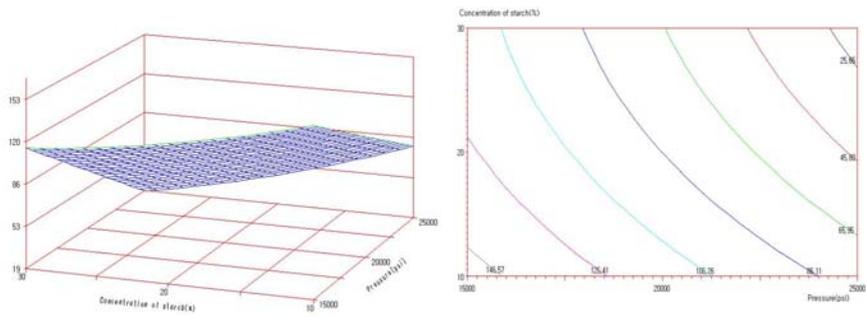


Fig. 51. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the breakdown.

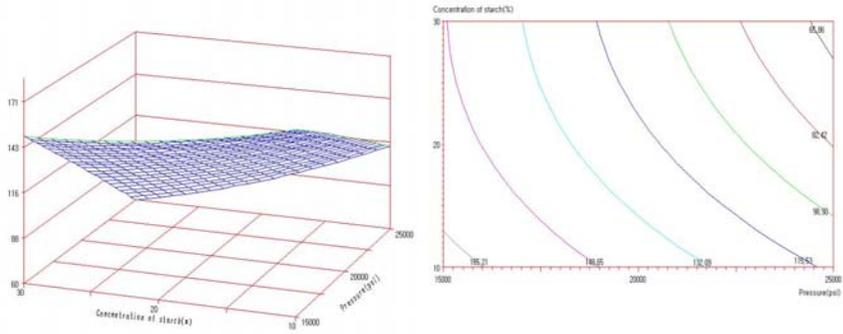


Fig. 52. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the final viscosity.

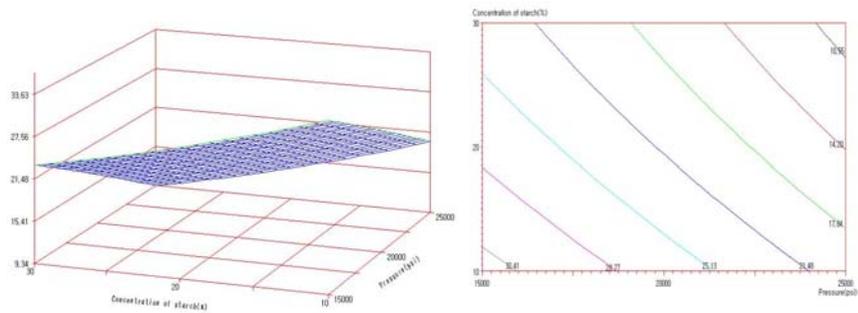


Fig. 53. Response surface and contour plots for the effect of starch concentration and pressure on the setback.

고유점도는 물론 가열점도를 측정된 RVA 결과를 보면 peak viscosity, breakdown, 최종점도, setback 등 모두 찹쌀전분의 농도 20~30% 및 처리압력 15,000~20,000 psi 범위에서 완만한 증감을 보이는 형태를 보였다(Fig. 49~53).

나. 대량생산용 WMFH의 scale-up 공정 개발

실험실 규모의 WMFH 공정을 기초로 하여 1일 찹쌀전분 100~500 kg/day을 원료를 처리하여 유과를 제조할 수 있는 상업적 scale-up 모델을 제시하면

Table 41과 같다. 표에서 알 수 있듯이 일일 생산량을 기준으로 WMFH 공정의 scale-up 모델을 제시하면 처리압력은 15,000-25,000 psi 범위를 일일 생산량에 무관하게 설정할 수 있으며, 전분의 농도는 일일 생산량 100-300 kg/day 에서는 10-30 %가 적절하며, 400-500 kg/day 에서는 10-35 %가 적합한 것으로 제시된다. 또한, WMFH 처리가 가능한 1일 8시간 작업기준으로 볼 때 시간당 생산량에 따라서 설비의 설치를 증감할 수 있는 것으로 판단된다.

Table 41. Scale-up model of WMFH for *yukwa* production

Daily capacity (kg/day)	Pressure range (psi)	Concentration (%)	WMFH system	
			Productivity	unit
100	15,000-25,000	10-30	12.5 kg/hr	1
200	15,000-25,000	10-30	25 kg/hr	1
300	15,000-25,000	10-30	37.5 kg/hr	2
400	15,000-25,000	10-35	50 kg/hr	2
500	15,000-25,000	10-35	62.5 kg/hr	2

다. 유과제조업체 설비를 이용한 유과 시험제품의 제조

유과제조업체 설비를 이용한 유과 시험제품 실험 결과는 “5절 효소 및 화학적 복합변형전분의 품질특성 분석” 과 “6절 유과 생산공정 분석” 에서 기술하여 중복을 피한다.

제 8 절 전분분해효소의 최적조건 확립 및 유과제조용 소재개발

가. 가교, 치환 및 복합변형전분의 효소분해 최적조건 확립

CLE 찹쌀 전분의 Phosphorus 함량은 Table 41과 같이 0.00~6.09 $\mu\text{g/g}$ 로 POCl_3 함량이 0.002%로 일정할 때 효소의 처리를 다르게 함으로써 효소에 따라 다른 경향을 나타내었다. 이 결과는 일반 찹쌀전분보다 Fungamyl과 Termamyl의 경우 낮은 Phosphorus양을 가지는데 이는 가교반응시 용출현상이 나타나 적게 치환되어진 것으로 보여지며 또한 효소반응으로 인해 단분자화 되면서 인의 용출이 가속화 되어진 것으로 보여진다. Liquozyme과 Kleise tase의 경우는 가교화 0.002%의 인 함량보다 많은 치환도가 나타났는데 이는 Fungamyl과 Termamyl 처리와는 반대로 가교반응시 용출이 적고, 효소반응시에 단분자화된 전분사이에 인이 치환되었을 가능성으로 보여진다.

Table 41. Phosphorus content and degree of substitution (DS) in CLE waxy rice starches

Type of starch	Phosphorus				DS ²⁾
	oxychoride per starch (%)	Enzyme per starch	PO_4^{2-} (ppm)	Phosphorus ($\mu\text{g/g}$) ¹⁾	
Native Waxy Rice Starch	0	0	8.43	2.75±0.41	0.00000
POCl_3 0.002%	0.002	0	1.14	0.40±0.04	0.00004
POCl_3 0.002%+Fun	0.002	10 FAU/g	0.00	0.00±0.00	0.00000
POCl_3 0.002%+Ter	0.002	10 KNU/g	0.00	0.00±0.00	0.00000
POCl_3 0.002%+Liq	0.002	10 KNU/g	15.75	5.14±2.32	0.00054
POCl_3 0.002%+Kle	0.002	10 AU/g	18.66	6.09±2.61	0.00064

1), % phosphate (PO_4) = % phosphorus(mg/100ml) x 3.065, phosphorus ($\mu\text{g/g}$) = $\text{PO}_4^{2-}/3.065$; 2), DS : degree of substitution.

나. 화학적 및 효소적 복합변형 전분의 유과제조 적성 분석

1) 서론

우리나라 전통식품의 하나로서 찹쌀을 주 원료로 하여 기름에 튀기는 스낵의 일종인 유과는 찹쌀을 수침하는 공정, 분쇄, 증자, 파리치기, 성형 및 번데기 건조, 기름에 튀기는 공정을 거쳐서 생산된다(Kang 등, 2002). 유과의 전통적인 제조 공정은 계절에 따라 7-14일 상당의 장시간이 소요되며(Shin 등, 1991; Kim 등, 1982; Seon 등, 1995; Lim 등, 1993), 이 중 대부분의 시간이 찹쌀의 수침 공정에 사용되고 있다. 특히 수침 공정은 아밀로펙틴 함량이 높은 찹쌀을 정미하여 수세한 후 물에 담그는 공정으로 유과제품의 우수한 조직 및 미세한 구조를 얻기 위하여 장시간 수침이 요구된다. 수침 동안에는 미생물의 작용에 의해 발효와 유사한 과정을 거치며, 전분의물성변화가 유과의 팽화 기작과 정도에 영향을 미치게 되어 최종제품의 조직감과 향미를 유지하는 중요한 공정이다(Kang 등, 2002; Lim 등, 1993).

찹쌀의 주요 성분인 전분을 변성 시키게 되면 새로운 성질을 갖게 될 뿐만 아니라 전분이 원래 갖고 있는 불리한 성질을 개선할 수 있다. 즉, 천연 전분의 한계를 극복하기 위하여 전분을 물리적, 화학적 처리로 변환 시킨 전분이 변성전분이며, 이들 변성전분은 전분을 보다 유용하게 이용하고 이용범위를 확대시키기 위해 새로운 기능을 부여함으로써 식품산업 및 제지산업 등 다양한 산업 전반에 걸쳐 광범위하게 사용되고 있다(Alexander 등, 1995; Pomeranz 등, 1991; Wurzburg, 1986).

다양한 화학적 변형방법 중 널리 사용되고 있는 효소처리는 전분의 긴 α -1,4 glucosidic linkage 의 glucose chain에 무작위로 작용하여 저분자의 oligodextrin으로 분해시키며 slurry의 점도가 급격히 떨어지도록 한다. 또한 액화효소인 α -amylase는 타액, 맥아당 등에 존재하나 세균 및 곰팡이류에 널리 분포하고 있으며 주정 발효에 사용되고도 있다. 당화형 amylase는 β -amylase와 glucoamylase가 상업적으로 이용되며, 전분 말단에서 amylose를 분해하여 maltose를 생산한다. 특히, 찬물에서의 팽윤력 증가는 유과제조 시 가장 오랜 시간이 소요되는 수침공정을 최소화시킬 수 있는 방안으로 생각되며, 이와 같이 수침 방법을 단순화 시키면 수침 시의 단백질함량을 낮추고, 폐수와 환경오염을 막아주게 되며, 유과 제조 공정의 단순화와 생산비 절감 및 표준화된 유과생산에 도움을 주게 된다(Park 등, 1995). 따라서 이러한 수침 공정을 최소화 하거나 완전히 제거할 수 있는 유과 제조용 기초 소재를 개발하여 유과 제조 공정을

현대화하고 제조기간을 최소화 하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 유과 제조 시 수침공정 단축 방법의 일환으로 독특한 특성을 가지는 효소처리 찹쌀 전분을 제조하여 이들의 이화학적 특성을 분석하고, 유과를 제조하여 새로운 유과 제조 공정에 적합한 소재로서의 가능성과 가공 전분으로서의 활용 가능성을 연구하였다.

2) 재료 및 방법

가) 실험재료

본 연구에 사용한 찹쌀가루(2002년산, 동신찰벼, 함양)는 농협에서 구입하였으며 냉장실(4±1℃)에 보관하면서 실험에 사용하였다.

나) 찹쌀 전분의 분리

찹쌀 전분은 알칼리 침지법(Yamamoto 등, 1973)을 이용하여 분리하였다. 즉 찹쌀 가루에 0.4% NaOH용액을 1:3의 비율로 가하고 24시간 동안 침지하여 상등액을 제거하였다. 단백질이 완전히 제거 될 때까지 24시간 마다 4~5회 알칼리 처리를 반복하였다. 현탁액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 전분을 수세한 후 상온에서 수분함량이 10% 내외가 될 때까지 건조하여 시료로 사용하였다.

다) 효소처리 찹쌀 전분의 제조

마쇄한 찹쌀 전분을 고형분 대비 20%의 현탁액으로 제조하여 Agitator (PL-S300R, Seoul, Korea)를 이용해 교반시키고, Heater를 사용하여 40℃로 유지시킨 후 1N NaOH로 현탁액의 pH를 pH 6으로 조정하였다. Table 42와 같은 상업용 α -amylase 효소 (Fungamyl, Termamyl type L, Liquozyme, Kleis tase) 를 전분 고형분 대비 10 FAU/g(10KNU/g, 10AU/g)를 첨가한 후 40℃에서 1시간 반응시켰다. 1N HCl를 이용하여 pH를 1로 조절하여 효소반응을 중지시킨 후 고형분 대비 5배수의 증류수로 수세하여 탈수 후 25℃에서 건조시킨 뒤 분쇄하여 80mesh(180 μ m이하) 체를 통과시켜 시료로 사용하였다.

Table 42. Specification of α-amylases using in this experiment

상품명	기원	용도	형태	효소역가	적정pH	최적온도 (°C)
Fungamyl 800L	<i>Aspergillus niger</i>	High maltose syrup 제조	액상	800 FAU/g	5.0	50~60
Termamyl Type L	<i>Bacillus licheniformis</i>	전분액화 (내열성효소)	액상	120 KNU/g	6.0~6.4	93
Liquozyme Supra	<i>Bacillus licheniformis</i>	전분액화 (내열성효소)	액상	135 KNU/g	5.2~5.6	95
Kleis tase L1	<i>Bacillus subtillis</i>	전분액화	액상	10000 AU/g	6.0	70

라) 팽윤력 및 용해도

전분의 팽윤력과 용해도는 Schoch의 방법(Schoch, 1973)을 변형하여 측정하였다. 즉, 전분 0.5g과 30ml의 증류수로 분산시켜 20~90°C까지 10°C 간격으로 30분간 가열하고 실온에서 3500rpm으로 30분간 원심분리를 하였다. 상등액은 120°C에서 4시간이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

$$\text{팽윤력} = \frac{\text{침전물의 무게} \times 100}{\text{시료 건조무게} \times (100 - \text{용해도}\%)} \quad \text{용해도}\% = \frac{\text{가용성 전분무게} \times 100}{\text{시료 건조무게}}$$

마) 등온흡습곡선

등온흡습곡선은 Koo등의 방법(Koo 등, 2005)을 이용하여 측정하였다. 시료 약 1g을 칭량용기에 정량한 다음 25°C의 온도에서 수분활성도가 0.11~0.94로 일정하게 유지된 데시케이터에 넣고 24시간마다 무게의 변화를 측정하여 2~3일간 시료의 무게 변화가 없을 때의 평형 수분함량을 측정하여 나타내었다. 이 때 상대습도의 조절을 위해 사용한 포화 염 용액의 수분활성도 값은 Table 43과 같다.

Table 43. Water activity at 25°C of saturated salt solutions

Saturated salt solution	Water activity at saturation (25°C)
Lithium Chloride	0.113±0.003
Potassium Acetate	0.225±0.003
Magnesium Chloride	0.328±0.002
Magnesium Nitrate	0.529±0.002
Sodium Bromide	0.576±0.004
Sodium Chloride	0.753±0.001
Ammonium Sulfate	0.810±0.003
Potassium Nitrate	0.936±0.006

바) Rapid Visco Analyzer (RVA)

전분의 pasting 특성은 Rapid Visco Analyzer (RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, Australia)를 이용하여 Lee 등의 방법(Lee 등, 2004)으로 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 찹쌀 전분 (14% 수분함량 기준) 3.0g과 증류수 25ml를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다. 50°C로 맞춘 RVA에서 1분간 빠른 속도로 교반한 다음, 분당 12°C씩 95°C까지 가열하고 95°C에서 2.5분간 유지시킨 후 50°C로 냉각시켜 2분간 유지시키면서 pasting temperature, peak time, peak viscosity, holding strength, breakdown, setback 및 final viscosity 값을 측정하였다.

아) Differential Scanning Calorimeter (DSC)

전분의 호화 중 열역학적 특성을 알아보기 위해 밀봉된 빈 pan을 reference로 하여 Differential Scanning Calorimeter(DSC-650, SINCO Co., Korea)를 이용해 Choi 등의 방법(Choi 등, 2005)을 변형하여 측정하였다. 수분함량 60%로 제조한 시료를 건량기준 10mg내외로 알루미늄팬에 담은 후 상온에서 1시간 동안 안정화 시켰으며 25°C부터 130°C까지 5°C/min으로 가열하여 DSC thermogram상에 나타나는 흡열 Peak를 구하였다. 흡열 Peak로부터 호화개시온도 (T_0 : onset temperature), 최대호화온도 (T_P : peak

temperature), 호화종결온도(T_C : conclusion temperature)와 흡열엔탈피 (ΔH : overall gelatinization enthalpy or crystal melting enthalpy)를 각각 구하였다.

자) X선 회절 분석

X-선 회절도는 X-ray diffractometer (M18XHF, Mac Science Co., Japan)를 사용하여 Target : Cu-K α , Voltage : 40 kV, Current : 300 mA의 조건으로 회절각도는(2θ) 3-40°까지 scanning speed : 3°/min(0.02°Step) 으로 회절하여 X-ray diffraction pattern을 보았으며 Nara 와 Komiya (Nara 등, 1983)의 방법으로 상대적 결정화도를 구하였다.

차) 유과제조

유과는 전통한과업체에서 사용하고 있는 방법으로 제조하였다. 상온에서 10일간 수침한 찹쌀을 툴러밀을 사용하여 2회 분쇄한 후 수분함량을 측정하였으며, 찹쌀가루 분말에 물을 가하여 최종 수분함량을 48%가 되게 배합하여 잘 반죽하였다. 한편 효소화 찹쌀 전분의 경우 수침과정 없이 최종 수분함량을 48%가 되게 배합하여 잘 반죽하였다. 증자기에 반죽을 넣고 0.25~0.3psi의압력으로 15~30분 동안 증자하였다. 증자된 반죽을 즉시 펀칭기에서 파리치기를 하였으며, 이 때 반죽은 한쪽 방향으로만 움직여 주면서 5~10분 동안 실시하였다. 파리치기가 끝난 반죽은 즉시 밀대로 옮겨 최종 두께가 약 5mm 가 되도록 sheet를 제조하고, 62~64°C에서 약 2시간 건조를 하였다. 건조된 sheet는 자동절단기를 이용하여 반데기로 만들었다. 제조된 반데기를 철망 선반에 담아 62~64°C에서 2~5시간 건조한 후, 10~12°C에서 7~8일 동안 숙성하여 100°C의 식용유에서 10~15초간 1차 튀긴 후 다시 180°C에서 2차 튀김과정을 거쳐 유과바탕을 완성하였다.

하) 통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복 측정한 다음 SAS(Statistical analysis system) 통계 프로그램을 이용하여 5% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 평균간의 다중비교를 실시하였다.

3) 결과 및 고찰

가) 팽윤력과 용해도

4가지 상업용 α -amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleis tase)로 처리한 찹쌀 전분의 팽윤력을 Fig. 54에 나타내었다. 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 2.1~2.3%로 일정하다가 60℃에서 5.5%로 증가하기 시작하여 70℃에서 9.2%, 80℃에서 11.6%, 90℃에서 12.9%로 다소 완만해지며 증가하는 경향을 나타내었다. 효소처리 찹쌀 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 2.2~2.9%로 일정하다가 60℃에서 4.8~6.7%로 증가하기 시작하여 90℃까지 17~34%로 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었고, 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타내었다. 효소의 종류의 따른 팽윤력의 차이는 Kleis tase가 다른 상업적 효소 (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme) 들에 비해 팽윤력이 높다는 것을 알 수 있었다.

아밀로펙틴의 긴 가지사슬은 호화 개시온도에 영향을 주며 이들의 양이 적을수록 호화개시온도가 낮아지고 팽윤력이 더 커진다고 보고하였다(Jane 등, 1992). 이는 효소가 전분의 가지 사슬을 일부 분해하여 일반적인 변성전분보다 특이하게 팽윤력이 많이 증가한 양상을 뒷받침하는 연구결과라 하겠다.

4가지 상업용 α -amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleis tase)로 처리한 찹쌀 전분의 용해도를 Fig. 55에 나타내었다. 일반 찹쌀전분의 용해도는 20~90℃까지 2.6~6.2%로 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. 효소처리 찹쌀 전분의 용해도는 20~50℃에서 Fungamyl, Kleis tase가 일정하게 나타나다가 일반 찹쌀전분보다 증가한 경향을 보였으며, Termamyl과 Liquozyme의 경우는 낮은 온도에서부터 일반 찹쌀보다 증가된 경향을 보이면서 증가하기 시작하여 90℃에서 아주 높은 용해도를 보였다.

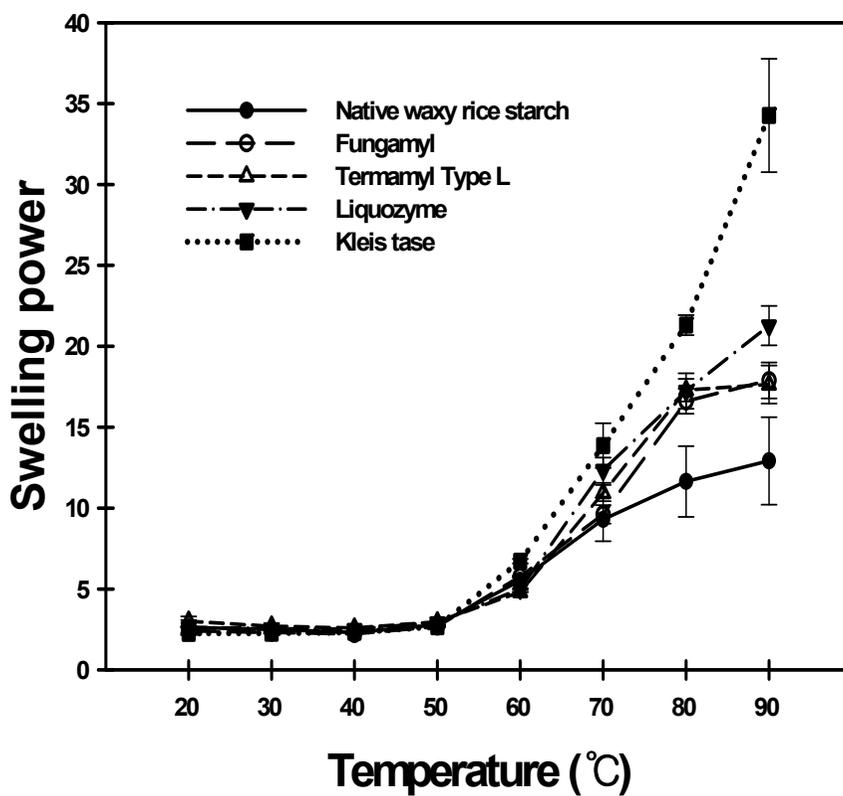


Fig. 54. Change in swelling power of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches.

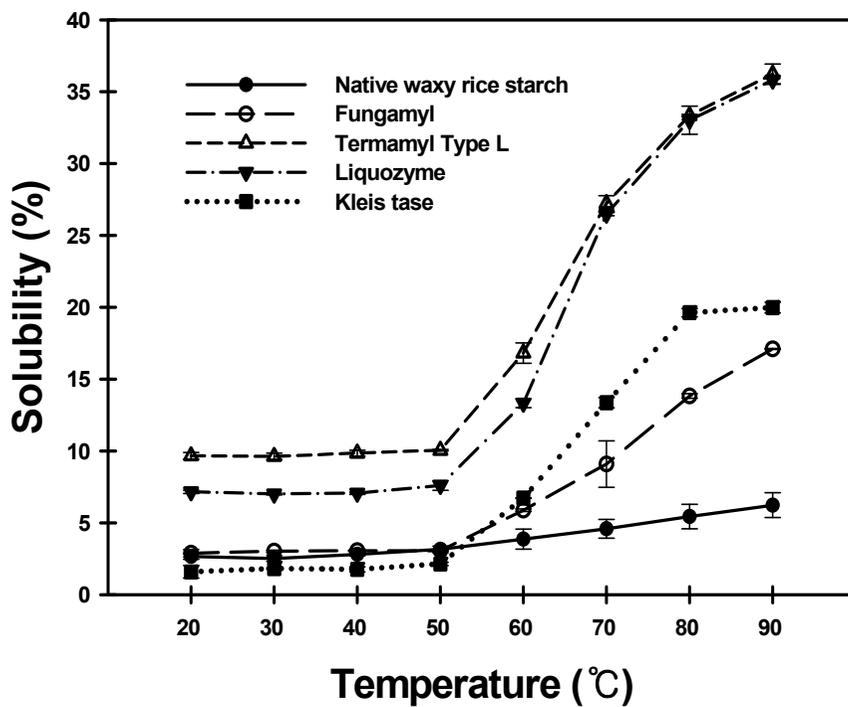


Fig. 55. Change in solubility of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches.

나) 등온흡습곡선

4가지 상업용 α -amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase)로 처리한 찹쌀 전분의 등온흡습곡선을 Fig. 56에 나타내었다. 효소처리 찹쌀 전분의 등온흡습곡선은 일반 곡류 전분에서 나타나는 전형적인 sigmoid형의 곡선(Type II isotherm)을 나타내었고 수분활성도 0.11~0.94 범위의 수분활성도에서 효소처리에 따른 차이는 나타나지 않았다. 일반찹쌀전분보다 낮은 수분함량을 보인곳도 있었으나, 시료간의 등온흡습곡선에는 유의적인 차이가 나타나지 않았다.

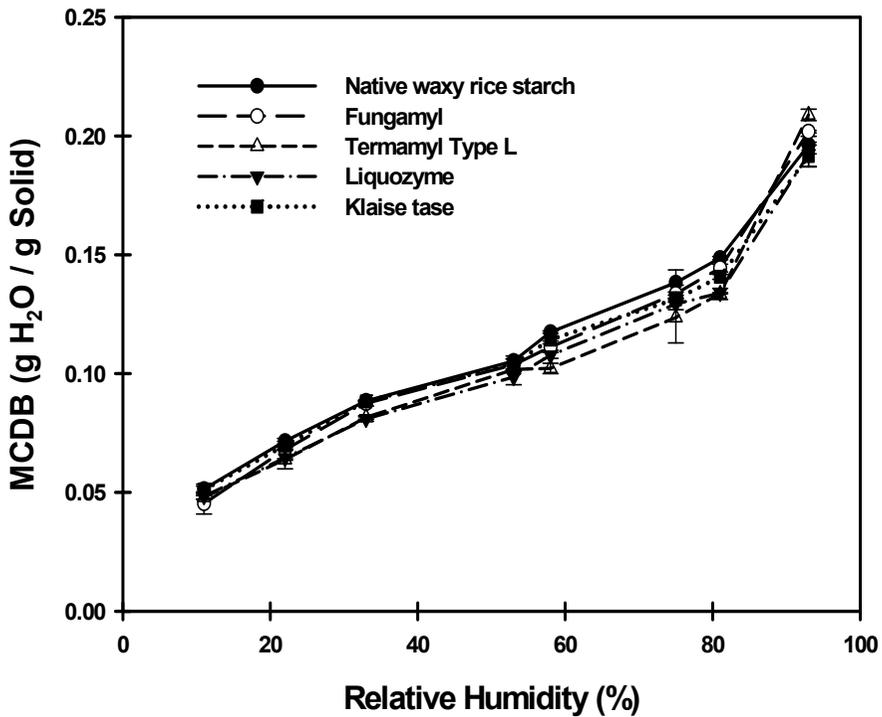


Fig. 56. Moisture sorption isotherm of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches.

다) X-선 회절도

4가지 상업용 α -amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase)로 처리한 찹쌀전분의 X선 회절도를 Fig. 57에 나타내었으며, 상대적 X선 결정화도는 회절도형 으로부터 Komiya방법(Nara 등, 1983)에 따라 무정형부분 (Aa)과 크리스탈화부분 (Ac)으로 나누어 전체 면적분에 크리스탈화 면적을 상대적 결정화도로 Table 44에 나타내었다. X선 회절에 의해서 4가지 상업용 α -amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase)로 처리한 찹쌀전분의 구조를 조사해 본 결과 찹쌀전분들 모두 회절 각도(2θ) 15°, 17°에서 2개의 peak, 23°에서 강한 peak를 보이는 전형적인 A형의 회절양상을 나타내었다. 효소처리 찹쌀전분 시료의 경우 시료들간의 유의적인 차이가 나타나지 않았으며, 효소에 따른 상대적 결정화도가 유사하였다.

Baek 등(Baek 등, 1999)은 찹쌀 및 Non-찹쌀의 과우더 및 gel화 상태의 결정화도를 연구한 결과 과우더 형태에서는 같은 형태의 Peak를 보이다가 시간에 따라 겔화가 진행될수록 무정형 상태로 변화됨을 보여주었다. 즉 본 실험과 같이 일반 찹쌀전분과 효소처리 찹쌀전분의 powder 상태에서는 결정화도에 영향을 주지 않는다는 결과로 이 실험결과를 뒷받침해 줄 수 있었다. 이 같은 결과 효소처리가 결정형 영역에는 영향을 주지 않았고, 무정형 영역에 큰 영향을 준 것을 알 수 있었다.

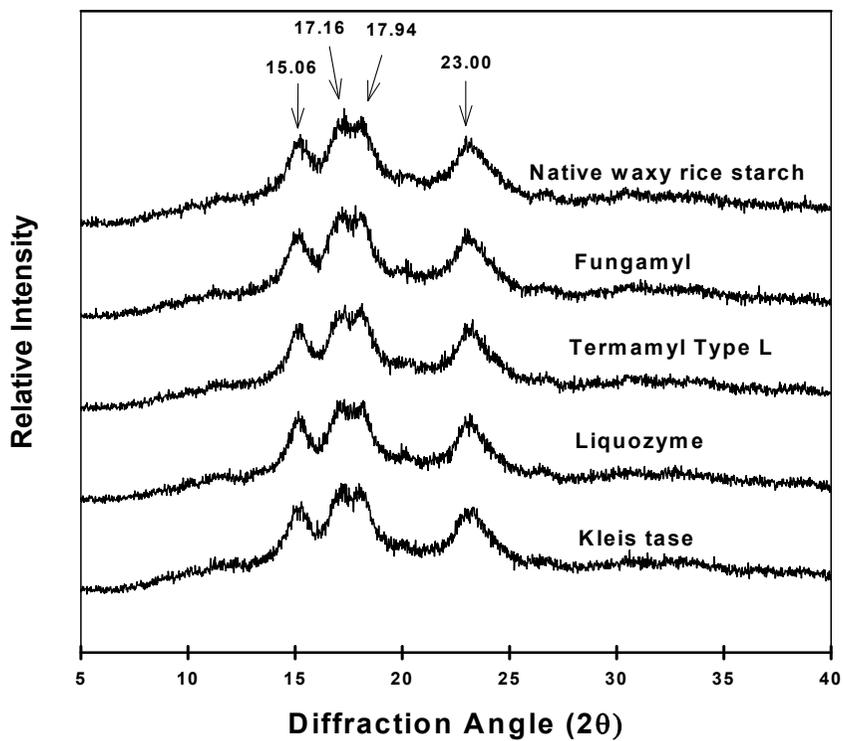


Fig. 57. X-ray diffraction patterns of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches.

Table 44. Relative crystallinity of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches

Sample	Relative crystallinity(%)*
Native waxy rice starch	12.04±0.06 ^a
Fungamyl	12.08±0.12 ^a
Termamyl Type L	11.62±0.39 ^a
Liquozyme	12.10±0.28 ^a
Kleistase	11.64±0.51 ^a

* Relative crystallinity(%) = $Ac / (Aa+Ac) \times 100$.

Aa = amorphous area on the X-ray diffractogram.

Ac = crystallized area on the X-ray diffractogram.

라) RVA 특성 변화

4가지 상업용 α -amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleistase)를 달리한 찹쌀 전분의 RVA pasting curve를 Fig. 58에 나타내었고 RVA pasting curve로부터 구한 RVA pasting 분석 결과를 Table 45에 나타내었다. 호화 개시 온도란 RVA pasting curve에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점에서의 온도로 본 실험에서는 변성되지 않은 일반 찹쌀 전분의 경우 65.2°C로 나타났으며, 각기 효소로 변성한 효소처리 전분의 경우 65.4 ~ 68.6°C로 호화개시 온도가 일반 찹쌀전분에 비하여 다소 높아지는 경향을 보였다. 일반 찹쌀 전분의 최고 점도는 197 RVU로 나타났으며, 효소처리 찹쌀 전분은 각기 강도가 다른 분해효소에 따라 27 ~ 126 RVU 로 일반 찹쌀전분보다 낮은 점도를 나타냈으나 효소간에 따른 유의적인 차이는 없었다. 이는 α -amylase 처리로 인해 점도가 손실된 영향을 나타낸 것으로 분해 정도에 따라 점도가 낮아진 것으로 보여진다. 최고 점도와 95°C에서 50°C로 냉각시킬 때에 전분입자가 붕괴되기 쉬운 정도를 나타내는 breakdown의 경우 일반 찹쌀 전분이 114 RVU로 나타났으나, 효소처리 찹쌀 전분은 분해 강도가 다른 효소

처리에 따라 15 ~ 59 RVU로 나타났다. 이 경우 Fungamyl과 Kleis tase가 다소 높게 나왔으나, 일반 찹쌀 전분보다 효소 처리한 찹쌀 전분이 전체적으로 낮게 나타났으며 효소 처리한 찹쌀 전분간의 유의적인 차이는 나타나지 않았다.

냉각 후 점도가 상승하는 정도(아밀로오스의 노화 정도)를 나타내는 setback의 경우 효소 처리 찹쌀 전분이 3.5 ~ 17.5 RVU 로 일반 찹쌀 전분의 23 RVU 보다 감소하는 경향을 보였다. 점도가 가열에 의해 감소하다가 95℃에서 2.5분 유지 후 냉각시키면서 점도가 다시 증가하는 점인 holding strength의 경우 일반 찹쌀 전분은 83 RVU 이고 효소 처리 찹쌀 전분은 7 - 67 RVU 를 나타내었다. 특히 Liquozyme 처리한 찹쌀 전분은 7 RVU 로 일반 찹쌀 전분과 많은 차이를 보였다.

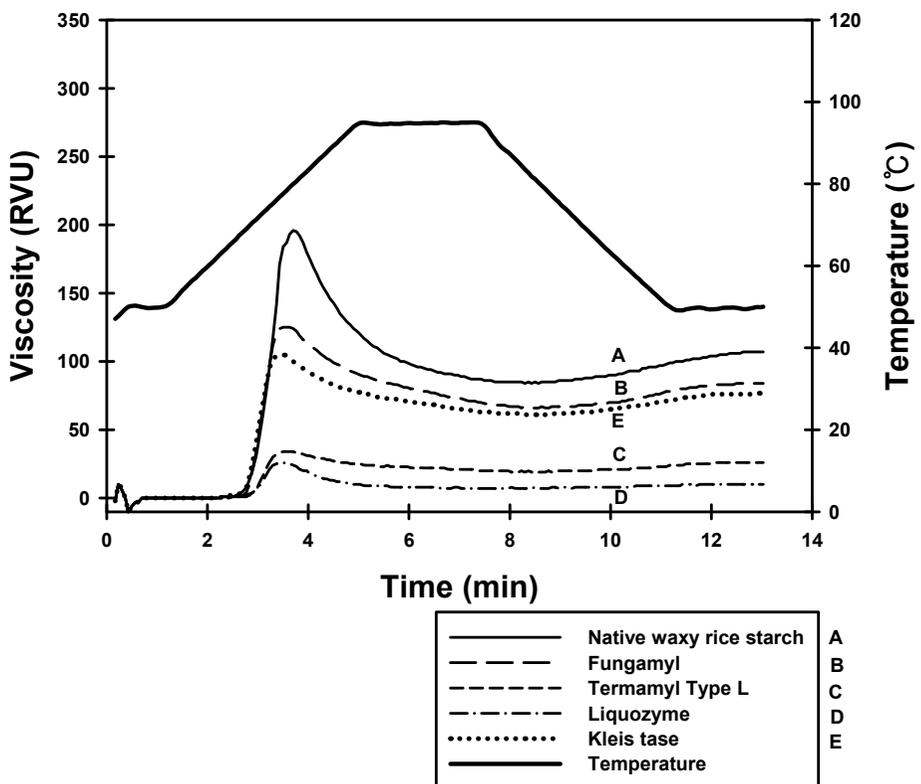


Fig. 58. RVA pasting properties of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches.

Table 45. RVA paste properties of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches

Sample	Pasting temp. (°C)	Peak viscosity (RVU ^{**})	Peak time (min)	Holding strength (RVU)	Final viscosity (RVU)	Break down (RVU)	Setback (RVU)
Native waxy rice starch	65.2±0.4 [*]	197±1 ^a	3.7±0.0 ^a	83±1 ^a	106±1 ^a	114±2 ^a	23.0±0.0 ^a
Fungamyl	65.4±0.5 ^c	126±1 ^b	3.4±0.0 ^b	67±1 ^b	84±0 ^b	59±0 ^b	17.5±0.7 ^b
Termamyl Type L	68.3±0.3 ^a	34±1 ^d	3.5±0.0 ^b	19±1 ^d	26±1 ^d	15±0 ^e	7.0±0.0 ^d
Liquozyme e	68.6±0.3 ^a	27±1 ^e	3.4±0.0 ^b	7±0 ^e	11±1 ^e	20±1 ^d	3.5±0.7 ^e
Kleis tase	66.6±0.1 ^b	106±1 ^c	3.5±0.1 ^b	61±0 ^c	77±1 ^c	45±1 ^c	15.5±0.7 ^c

* Values followed by the same letter in the same column are not significantly different (p<0.05).

** RVU : Rapid Visco-analyzer Units.

마) DSC 열적 특성

4가지 상업용 α-amylase (Fungamyl, Termamyl Type L, Liquozyme, Kleis tase)를 달리한 효소처리 찹쌀 전분의 DSC 열적 특성 값을 Table 46에 나타내었다. 일반 찹쌀 전분의 경우 호화개시온도(T_o)는 54.3°C 였으나, 효소처리 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl 에서는 56.0°C, Termamyl 에서는 58.7°C, Liquozyme 에서는 54.7°C, Kleistase 에서는 53.3°C로 나타나는 것으로 보아 효소가 호화개시온도를 늦추어주는 영향을 준다고 추측할 수 있다.

최대호화온도(T_p)의 경우 일반 찹쌀 전분은 67.6°C이고, 효소처리 찹쌀 전분의 경우 Fungamyl 에서는 69.6°C, Termamyl 에서는 72.3°C, Liquozyme 에서는 72.7°C, Kleistase 에서는 67.9°C로 일반찹쌀보다 증가하였다. 호화종결온도(T_c)의 경우 일반 찹쌀 전분은 79.1°C이고, 효소처리 찹쌀전분의 경우 효소 Fungamyl

에서는 81.9°C, Termamyl 에서는 80.1°C, Liquozyme 에서는 81.3°C, Kleis tase에서는 81.5°C 로 역시 증가하였다.

호화엔탈피(?H)는 일반 찹쌀 전분이 9.0 J/g, 효소처리 찹쌀전분의 경우 Fungamyl 에서는 9.5 J/g, Termamyl 에서는 8.7 J/g, Liquozyme 에서는 9.4 J/g, Kleis tase 에서는 9.5 J/g로 나타났다. Termamyl 을 제외하고는 효소처리 찹쌀 전분이 일반 찹쌀 전분보다 높은 값을 나타내었다. 따라서 효소처리를 통하여 호화개시온도, 최대호화온도, 호화종결온도와 호화 엔탈피를 높아질 수 있음을 보여주었다.

Table 46. Differential scanning calorimetric characteristics of enzymatically partially hydrolyzed waxy rice starches

Sample	Melting temperature(°C)			$\Delta T(^{\circ}C)^{4)}$	$\Delta H(J/g)^{5)}$
	$T_{O}^{1)}$	$T_{P}^{2)}$	$T_{C}^{3)}$		
Native waxy rice starch	55.5±0.1 ^{b*}	67.6±1.3 ^c	79.1±1.0 ^a	23.6±0.8 ^a	9.0±0.5 ^a
Fungamyl	56.0±1.0 ^b	69.6±0.5 ^b	81.9±0.5 ^a	25.9±1.1 ^a	9.5±0.5 ^a
Termamyl Type L	58.7±1.2 ^a	72.3±0.2 ^a	80.1±3.2 ^a	21.4±3.6 ^a	8.7±0.9 ^a
Liquozyme	54.7±1.6 ^b	72.7±0.7 ^a	81.3±2.4 ^a	26.6±2.6 ^a	9.4±0.8 ^a
Kleis tase	53.3±1.1 ^b	67.9±0.6 ^c	81.5±0.6 ^a	28.2±1.0 ^a	9.5±0.8 ^a

* Means with the same letter are not significantly different($p < 0.05$).

1) T_0 , onset temperature; 2) T_p , peak temperature; 3) T_c , completion temperature; 4) ΔT , $T_c - T_0$; 5) ΔT , crystal melting enthalpy.

바) 유과제조 특성

전통적인 방법으로 찹쌀을 물에 침지한 후 제조한 유과와 효소처리 찹쌀 전분을 사용하여 침지를 하지 않고 바로 유과를 제조하였다. 전반적으로 전통적인 방법으로 제조한 시료보다 반죽을 만들어 주는 과정중에 효소처리

참쌀전분이 가지는 점도가 효소처리에 따른 전분가수분해로 점도 손실을 일으켜 반죽상태가 만들어지지 않았으며 유과제조용 소재로서는 불가능한 것으로 판단되었다. 전통적인 방법으로 참쌀을 물에 침지한 후 제조한 유과와 하이드록시프로필화 참쌀 전분을 사용하여 침지를 하지 않고 바로 제조한 유과의 사진을 Fig. 59에 나타내었다. 전반적으로 하이드록시프로필화 참쌀 전분을 사용한 시료의 경우 전통적인 방법으로 제조한 시료보다 팽화가 적게 되는 것으로 나타났으며, 색이 진해지는 경향을 나타내어 유과 제조용으로는 부적합한 것으로 나타났다. 따라서 치환된 하이드록시 프로필기가 유과의 팽화 및 색에 부정적인 영향을 주기 때문에 유과 제조용 소재로서는 부적합한 것으로 판단된다. 전통적인 방법으로 참쌀을 물에 침지한 후 제조한 유과와 효소처리 참쌀 전분을 사용하여 침지를 하지 않고 바로 유과를 제조하였다. 전반적으로 전통적인 방법으로 제조한 시료보다 반죽을 만들어 주는 과정중에 효소처리 참쌀전분이 가지는 점도가 효소처리에 따른 전분가수분해로 점도 손실을 일으켜 반죽상태가 만들어지지 않았으며 유과제조용 소재로서는 불가능한 것으로 판단되었다.

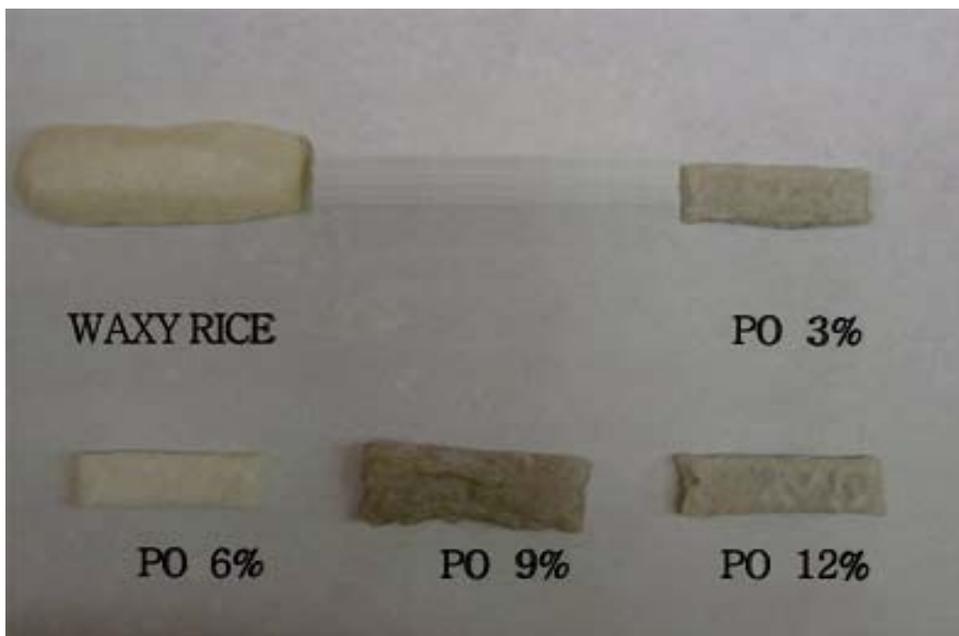


Fig. 59. Yukwa made from steeped waxy rice and from hydroxypropylated waxy rice starches. PO, propylene oxide.

다. 유과제조용 찹쌀전분 소재 개발

- 1) 가교화 찹쌀전분은 낮은 용해도와 높은 점도 특성을 제공함으로써 유과제조시 색상 팽화정도가 양호하여 유과 제조용 소재로 활용할 수 있는 것으로 판단된다.
- 2) 가교결합과 하이드록시프로필화 찹쌀전분은 일반찹쌀 전분에 호화개시온도가 낮, 최대 점도가 높은 특성을 보임으로서 유과 제조용 소재로 활용할 수 있는 것으로 판단된다.
- 3) 따라서, 현행 유과제조의 침지공정에서와 같은 물리화학적 효과를 얻을 수 있을 것이라고 판단한 효소적 분해에 의한 찹쌀전분은 효소분해가 과도하게 진행함으로써 유과제조시 요구되는 물성에 부합하지 않는 것으로 확인되었다.
- 4) 효소적 분해방법에 의한 찹쌀전분의 제조는 새로운 효소의 발굴과 효소분해 조절기술에 대한 추가적인 연구를 수행한다면 유과제조 적성을 만족시킬 수 있는 찹쌀전분 소재의 개발이 가능하다고 예측한다.

제 9 절 대량생산 유과의 품질관리기술 확립

1. 처리공정별 품질관리지표 조사

현행 유과제조공정을 살펴보면 다음과 같다. 먼저, 찹쌀전분 분말에 물을 가하여 최종 수분을 약 48%가 되게 하고 잘 배합한다. 증자기에 배합된 찹쌀전분 분말을 넣고 압력 0.25~0.3psi, 시간 15~30분 동안 증자한다. 반죽을 즉시 편칭기에서 파리치기를 하며, 이 때 반죽은 한쪽 방향으로만 움직여 주고 5~10분 실시한다. 파리치기가 끝난 반죽은 즉시 밀대로 옮겨 최종 두께가 약 5mm 가 되게 sheet를 제조한다. sheet는 건조기 온도 62~64℃ 조건에서 약 2시간 건조를 한다. 건조된 sheet는 자동 절단기를 이용하여 반데기로 만든다. 반데기를 철망 선반에 담아 건조온도 62~64℃ 조건에서 2~5시간 건조한다. 건조가 끝난 반데기는 10~12℃에서 7~8일 동안 숙성한 후 100℃의 식용유에서 10~15초간 1차 튀긴 후 다시 180℃에서 2차 튀김과정을 거쳐 유과바탕을 완성한다. 유과바탕에 엷물과 고물을 입히고 포장하여 최종 제품으로 한다.

유과제조 공정에서 단위공정 단계별 조사한 품질관리 지표를 나타내면 표 47과 같다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 유과제조 공정은 각 단위공정별로 공정인자와 품질관리지표가 상호 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 체계적이고 공학적 접근이 요구됨을 알 수 있다.

표 47. 유과제조 공정에 있어서 품질관리 지표

번호	유과 제조공정	공정인자	품질관리지표
1	찹쌀원료	<ul style="list-style-type: none"> ○ 밀도 ○ 수분함량 ○ 일반성분 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 단위공정별 하적밀도 ○ 수분함량 조절 범위 설정 ○ 수분흡수량 조절 범위 설정
2	수침	<ul style="list-style-type: none"> ○ 수침온도 ○ 수침시간 ○ 찹쌀:물의 비 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 물의 pH ○ 수질 ○ 미생물 오염방지 조절
3	세척	<ul style="list-style-type: none"> ○ 세척수의 용량 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 세척정도 결정

		○ 세척시간	○ 단순 정량법 설정
4	분쇄	○ 분쇄도 ○ 분쇄 소요동력 ○ 분쇄방식	○ 분쇄도 조절 ○ 간이 분쇄도 측정법 설정 ○ 수분함량과의 상관관계
5	배합 및 혼합	○ 부원료 배합비 ○ 수분함량 ○ 수분평형 조절	○ 부원료에 따른 수분함량 조절 ○ 수분평형 시간 조절
6	증자	○ 증자온도 ○ 증자시간 ○ 배합원료의 두께	○ 증자온도 조절 범위 ○ 증자시간 조절 범위 ○ 균일한 두께의 배합원료 적재
7	성형(파리치기)	○ 성형온도 ○ 물리적 강도	○ 균일한 물리적 강도 조절 ○ 간이 조직감 측정법 설정
8	반죽 Sheet 제조	○ sheet의 재원 ○ 수분함량	○ sheet 크기 조절 ○ 수분함량 조절 범위
9	1차 건조	○ 건조온도 (62-70℃) ○ 건조시간 (1시간)	○ 건조온도 조절 범위 ○ 건조시간 조절 범위
10	반데기 제조	○ 반데기의 재원 ○ 반데기의 강도 ○ 반데기의 수분함량	○ 반데기 크기 조절 ○ 간이 강도측정법 설정 ○ 반데기의 수분함량 조절 범위
10	2차 건조	○ 건조온도 (25℃) ○ 건조시간 (10-15시간)	○ 건조온도 조절 범위 ○ 건조시간 조절 범위 ○ 반데기의 균일성 유지도
11	저장	○ 저장온도 (10-12℃) ○ 저장시간 (7-8일)	○ 건조온도 조절 범위 ○ 건조시간 조절 범위 ○ 반데기의 균일성 유지도
12	1차 유탕	○ 유탕온도 (110-120℃) ○ 유탕시간 (10-15초)	○ 팽화도 조절 ○ 균일한 팽화조직 조절
13	2차 유탕	○ 유탕온도 (170-180℃) ○ 유탕시간 (10-15초)	○ 팽화도 조절 ○ 균일한 팽화조직 조절
14	엿물 입히기	○ 엿물의 함유량 ○ 유과바탕과의 접착성	○ 적정 엿물 함유량 설정 ○ 적정 기호도 설정
15	고물입히기	○ 고물의 함유량 ○ 유과바탕과의 접착성	○ 적정 고물 함유량 설정 ○ 적정 기호도 및 외관 설정
16	포장	○ 포장재 품질유지 효과 ○ 포장재의 안전성	○ 산화방지 효과 조절 ○ 포장재중 화학물질의 유과제품으로의 전이방지

2. 유과 시제품의 저장특성 조사

가. 유과 시제품의 제조

유과 바탕의 제조는 일반업체에서 사용되는 방법을 준용하여 S전통한과의 제조 시설을 이용하여 제조하였다(Fig. 1). 앞서 제시한 시료 전처리 방법에 의하여 침지하고 물기를 제거한 다음 roller mill(경창기계, 한국)로 2회 습식분쇄 하였다. 그런 다음 수분함량이 50% 정도가 되도록 반죽하여 100℃ 수증기로 30분간 증자하였다. 증자한 반죽을 250 rpm으로 5분간 파리치기를 실시한 후, 두께가 3 ± 0.5 mm가 되도록 성형한 다음 60~65℃에서 2시간동안 1차 건조하였다. 건조가 끝난 성형물은 30 mm × 8.5 mm × 3 mm(길이 × 폭 × 두께)로 절단한 다음 수분함량이 17~18%가 되도록 62~65℃ 열풍건조기에서 2시간동안 2차 건조하였다. 건조가 끝난 성형물('반데기'라 칭함)은 PE film bag에 넣어 일주일 동안 숙성시켰다. 그런 다음 100 ± 5 ℃에서 10~15초간 1차 튀김을 실시하고 165 ± 5℃에서 10~15초간 2차 튀김한 후 1시간동안 탈유하여 유과바탕을 제조하였다¹⁾.

나. 유과의 저장안정성 분석

1) 산가측정

유과 시제품을 다층복합포장재 PET/EVOH/OL 필름(EVOH 16 μ m)에 300g씩 포장하고, 상온에서 12주간 저장하면서 분석하였다. 산가는 유과로부터 추출한 유지 2-3 g을 삼각플라스크에 취하여 diethyl ether-ethanol 혼합용액 20-40 ml를 가하여 용해 후 1% phenolphthalein 용액 2-3 방울을 가하고 0.1 N KOH-ethanol 용액으로 적정하여 용액이 엷은 분홍색을 30초간 유지할 때 종말점으로 하였다.

2) 과산화물가 측정

유과에서 추출한 유지 0.5-1.0 g을 정확히 플라스크에 취하여 chloroform 10 ml를 가하여 용해 후 초산용액 15 ml를 가하고 혼합하였다. KI 포화용액 1 ml를 가한 다음 1분간 격렬하게 혼합한 후 5분간 암소에서 방치하였다. 물 75 ml를 가하고 뚜껑을 닫고 격렬하게 혼합한 다음 전분용액을 지시약으로 첨가하여 0.01 N Na₂S₂O₃ 용액으로 적정하였고, 청남색 용액이 무색으로 변하는 때를 종말점으로 하였다.

3) 저장안정성

현행 유과제조 공정에 의하여 제조한 시판 유과제품을 대조구로 하여 찹쌀전분,

가교결합 전분, WMFH 처리 전분 및 산/WMFH 처리 병행전분으로 제조한 유과제품을 25℃에서 12주간 저장하면서 저장기간중 산가의 측정하여 Table 48에 나타내었다. 대조구 유과와 본 연구에서 시도한 물리적 및 화학적 변형전분을 사용한 유과 모두 저장기간 4주까지는 산가의 변화가 없이 비교적 안정하여 한국전통식품 품질규격 한과류 품질기준인 5 범위를 벗어나지 않았다. 한편, 유과제품의 저장기간중 과산화물가는 대조구와 물리적 및 화학적 변형전분으로 제조한 유과제품 모두 저장기간 2주까지는 한국전통식품 품질규격 한과류 품질기준인 60 meq/kg를 넘지 않은 결과를 보였다 (Table 49). 따라서 본 연구에서 개발한 물리적 및 화학적 변형전분을 사용한 유과제조를 통하여 현행 유과제조 공정의 개선이 가능할 뿐만 아니라, 저장품질도 비교적 양호한 유과제품을 생산 할 수 있는 것이 확인되었다.

Table 48. Changes in acid values of *Yukwa* during storage at 25℃

Samples	Storage time (week)						
	0	2	4	6	8	10	12
Control	1.03	1.07	1.07	6.69	85.4	118.1	126.7
RWRS	1.14	1.16	1.17	7.54	88.2	128.5	137.3
CR2	1.15	1.15	1.22	6.76	87.5	125.6	130.1
HF3	1.14	1.14	1.41	6.58	89.3	126.4	138.7
HFA3	1.13	1.13	1.37	6.22	82.4	122.5	136.2

Control, commercial product; RWRS, raw waxy rice starch; CR2, 2% cross-linked waxy rice starch; HF3, microfluidized waxy rice starch (30%, 25,000psi, 3 passes); HFA3, acid-thinning and microfluidized waxy rice starch (30%, 25,000psi, 3 passes).

유과제품의 품질에 가장 큰 영향을 주는 인자는 현행 유과 제조공정이 유당과정을 거치면서 유과제품에 함유된 지방성분의 저장유통중 발생하는 산패로서, 이를 방지하기 위한 많은 방법들이 개발되어 제시되고 있으나, 현행 공정에서의 활용성이

떨어져 이용되는 예가 드물다.

유과제조 공정에서 유탕과정을 거치는 목적은 균일한 기공을 갖는 바삭바삭한 조직감을 제공하여 식감을 증진시키기 위한 것인데, 유과에 흡수되는 지방은 유탕과 냉각과정에서 유과 기공조직으로 탈유 및 흡유가 경쟁적으로 일어나는 표면이동현상에 의하여 결정된다. 따라서, 본 실험에 사용한 물리적 및 화학적 변형전분의 이화학적 특성은 각기 다른 특성을 보인 것으로 확인되었고, 특히, 변형방법에 따른 특성이 미세구조 형성에 큰 영향을 주는 것으로 확인되었다. 이러한 결과에 미루어 볼 때, 다양한 변형전분을 사용하여 제조한 유과에 있어서 저장중 약간씩 다른 산가 및 과산화물가를 보인 것은 사용한 변형전분이 각기 다른 미세구조를 형성하고 이에 따라서 흡유율과 유과의 미세구조층에 흡유하고 형태가 다른 것에 영향을 받은 것으로 예측된다.

Table 49. Changes in peroxide values of *Yukwa* during storage at 25°C

Samples	Storage time (week)						
	0	2	4	6	8	10	12
Control	20.4	47.6	87.5	83.7	79.1	72.4	71.3
RWRS	20.7	46.5	88.2	84.6	71.4	74.8	74.1
CR2	20.6	46.7	87.4	88.3	78.2	74.7	73.5
HF3	20.7	47.1	90.5	88.4	88.1	76.4	73.6
HFA3	20.4	47.3	88.6	86.4	86.1	77.3	76.2

Control, commercial product; RWRS, raw waxy rice starch; CR2, 2% cross-linked waxy rice starch; HF3, microfluidized waxy rice starch (30%, 25,000psi, 3 passes); HFA3, acid-thinning and microfluidized waxy rice starch (30%, 25,000psi, 3 passes).

3. 대량생산 유과제품의 상품특성 조사

가. 유과 시제품의 제조

상기 “유과 시제품의 저장특성 조사” 항에서와 같은 방법으로 제조하여 실험에 사용하였다 (Fig. 60)

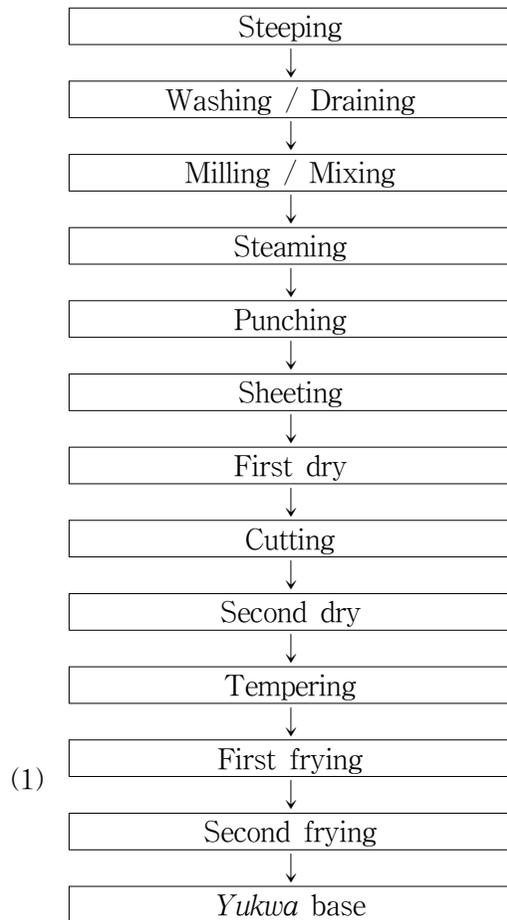


Fig. 60. Schematic diagram for preparation of *yukwa* base.

나. 유과바탕의 특성분석

1) 팽화율

20개의 유과바탕의 장축의 길이와 단면적을 화상분석기(Image analyzer, VILBER LOURMAT, France)를 이용하여 측정하였다. 단면적은 두께가 2 mm 정도가 되도록 유과바탕을 절단하여 측정한 면적으로 하였다. 부피는 장축의 길이에 단면적의 넓이를 곱한 값으로 나타내었다. 팽화율(expansion ratio)은 반테기의 부피에 대한 유과바탕의 부피를 백분율로 나타내었다¹⁾.

$$\text{Expansion ratio (\%)} = \frac{[(A \times D) - V]}{V} \times 100$$

여기서, A : Cross-section area (mm²)

D : Length of *Yukwa* base (mm)

V : Volume of *bandegi* (mm³)

2) 조직감

유과바탕의 조직감 측정은 Texture analyser(TA-X2, Stable Micro System, UK)를 이용하여 측정하였다. 측정조건은 graph type : force v time, force threshold : 400 g, acquisition rate 200 pps, contact force : 5.0 g, pre-test : 5.0 mm/s, test speed : 1.0 mm/s, post test speed : 10.0 mm/s, trigger force : 10 g이었으며, probe는 3-point bending rig(HDP/3pb)를 사용하였다.

3) 색도

처리에 따른 유과바탕의 색도변화를 살펴보았다. 즉, 10개의 유과바탕을 분쇄하여 지름 60mm의 원형접시에 담은 다음 색도계(spectrophotometer, color-eye 310, Macbeth, Japan)를 이용하여 Hunter L(lightness), a(redness), b(yellowness)값을 측정하고 ΔE 값을 산출하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

4) 관능검사

관능검사에 참여한 패널은 관능검사에 경험이 있는 Y대학교 식품영양학과 9~10명의 대학원생으로 구성하였다. 예비훈련을 통하여 시료의 검사특성을 개발하고 각 특성의 정의를 확립한 후 특성의 강도 측정방법을 결정하였다. 패널요원을 특성의 개념과 강도에 대한 안정된 판단기준이 확립되어 측정능력의 재현성이 인정될 때까지 계속하여 훈련한 뒤 본 검사에 임하도록 하였다. 관능검사에 필요한 시료보관은 -20℃ 냉동고에서 보관하였으며, 시료의 label은 세자리의 숫자를 무작위로 조합하여 제시하였다. 관능검사에 사용된 용어와 관능검사용 sheet의 내용은 Table 50 및 Fig. 61과 같다. 즉, 관능검사 요원들은 15점 선척도를 이용한 유과의 관능검사표에 각각 특성별로 느끼는 정도를 표시하도록 하였다. 소비자 기호도 검사는 Y 대학교에 근무하거나 재학중인 직원 또는 학생들 30명을 대상으로 실시하였다. 기호도의 평가시, 1점의 경우 굉장히 싫어함이며, 9점의 경우 굉장히 좋아함의 9점 척도(9-point hedonic scale)를 사용하였다.

5) 통계처리

모든 실험결과의 통계처리는 SAS 프로그램을 이용하였다. 데이터는 평균±표준편차로 나타내었으며, 분산분석(ANOVA test)에 의해 유의성이 인정되면 Duncan's multiple range test를 실시하여 분석하였다. 또한 침지기간별 찹쌀, 전분 및 수침액의 이화학적 특성치와 침지기간이 다른 찹쌀로 제조한 유과의 관능적, 기계적 품질 특성치간의 상관성 분석과 회귀분석을 실시하였다. 한편, 회귀분석에 의해 원료 찹쌀의 수분 함량에 따른 팽화 특성치를 모델링 하였다.

Score sheet for *Yukwa*

Sample No. :

Date :

Name :

I. Oder

1) Original fresh *Yukwa* aroma (sour aroma)

<input type="checkbox"/>									
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Extremely	Very	Moderately	Slightly	Neither low	Slightly	Moderately	Very	Extremely	
low	low	low	low	nor high	high	high	high	high	

2) Oily aroma

<input type="checkbox"/>									
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Extremely	Very	Moderately	Slightly	Neither low	Slightly	Moderately	Very	Extremely	
low	low	low	low	nor high	high	high	high	high	

II. Appearance

1) Color uniformity

<input type="checkbox"/>									
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Extremely	Very	Moderately	Slightly	Neither low	Slightly	Moderately	Very	Extremely	
low	low	low	low	nor high	high	high	high	high	

2) Surface roughness

<input type="checkbox"/>									
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Extremely	Very	Moderately	Slightly	Neither low	Slightly	Moderately	Very	Extremely	
low	low	low	low	nor high	high	high	high	high	

3) Expansion

<input type="checkbox"/>									
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Extremely	Very	Moderately	Slightly	Neither low	Slightly	Moderately	Very	Extremely	
low	low	low	low	nor high	high	high	high	high	

III. Flavor

1) Original *Yukwa* flavor

<input type="checkbox"/>	-----	<input type="checkbox"/>																		
↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑
Extremely		Very		Moderately		Slightly		Neither low		Slightly		Moderately		Very		Extremely				
low		low		low		low		nor high		high		high		high		high				

2) Oily flavor

<input type="checkbox"/>	-----	<input type="checkbox"/>																		
↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑
Extremely		Very		Moderately		Slightly		Neither low		Slightly		Moderately		Very		Extremely				
low		low		low		low		nor high		high		high		high		high				

IV. Texture

1) Hardness

<input type="checkbox"/>	-----	<input type="checkbox"/>																		
↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑
Extremely		Very		Moderately		Slightly		Neither low		Slightly		Moderately		Very		Extremely				
low		low		low		low		nor high		high		high		high		high				

2) Crispness

<input type="checkbox"/>	-----	<input type="checkbox"/>																		
↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑
Extremely		Very		Moderately		Slightly		Neither low		Slightly		Moderately		Very		Extremely				
low		low		low		low		nor high		high		high		high		high				

3) Adhesiveness

<input type="checkbox"/>	-----	<input type="checkbox"/>																		
↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑
Extremely		Very		Moderately		Slightly		Neither low		Slightly		Moderately		Very		Extremely				
low		low		low		low		nor high		high		high		high		high				

4) Fellings in the mouth after swallow

<input type="checkbox"/>	-----	<input type="checkbox"/>																		
↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑		↑
Extremely		Very		Moderately		Slightly		Neither low		Slightly		Moderately		Very		Extremely				
low		low		low		low		nor high		high		high		high		high				

Fig. 61. Score sheet for sensory evaluation of *Yukwa*.

Table 50. Definition of term for evaluating the sensory properties of *Yukwa*

Sensory attribute	Definition
Odor	
Original fresh <i>Yukwa</i> aroma (sour aroma)	Degree of original fresh sour aroma of <i>Yukwa</i>
Oily aroma	Degree of fresh oily aroma
Appearance	
Color uniformity	Degree of color uniformity on the surface
Surface roughness	Degree of unevenness on the surface
Expansion	Degree of expansion of <i>Yukwa</i>
Flavor	
Original <i>Yukwa</i> flavor	Degree of original <i>Yukwa</i> flavor
Oily flavor	Degree of oily flavor
Texture	
Hardness	Force required to the first bite through
Crispness	Degree of something firm but easily broken with pleasing ear and fresh sense
Adhesiveness	Force required to remove sample from molars
Feelings in mouth after swallow	Degree of residual feelings in the mouth after swallow

선행 연구 결과에서 찹쌀의 성분중 단백질, 무기질을 포함한 비전분질 성분들은 곡립의 외부 둘레에 주로 분포하고 있었다. 이에 유과의 제조시 침지공정을 단축시키거나 또는 생략을 위한 대체공정 개발을 위해서 도정에 의해 곡립 외피에 주로 존재하는 비전분질 성분들을 제거하거나 찹쌀 전분을 제조한 다음 유과를 제조하고 전통적으로 장시간 침지한 찹쌀로 제조한 유과와 비교하였다. 먼저 30% 도정한 찹쌀과, 찹쌀 전분 및 15일간 장시간 수침한 찹쌀의 조단백질, 조지방 및 회분 함량을 비교한 결과는 Table 51과 같다. 조단백질, 조지방 및 회분 함량은 일반 찹쌀가루(WR)의 경우 6.18%, 0.30%, 0.40%, 30%도정한 찹쌀(MWR30)의 경우, 각각 3.24%, 0.37%, 0.20%, 찹쌀 전분(WRS)은 각각 0.09%, 1.30%, 0.26%, 15일 수침한 찹쌀(SWR15)은 3.88%, 1.20%, 0.23%으로 찹쌀을 도정하거나 전분으로 제조하게 되면 15일 수침한 찹쌀의 조단백질, 조지방 및 회분 함량과 유사하거나 감소되는 경향을 보였다.

도정을 30%인 찹쌀로 제조한 유과바탕(MWR30-Y)과 전통적인 침지조건에서 15일 침지한 찹쌀(SWR15-Y) 및 찹쌀전분으로 제조한 유과바탕(WRS-Y)의 관능적 품질특성을 비교, 평가한 결과는 Table 52(또는 Fig. 62)과 같다. 그 결과, 유과 고유의 냄새와 맛은 MWR30-Y, SWR15-Y, WRS-Y 순으로 나타났으나, 기름진 맛은 WRS-Y시료가 높았다. 색의 평가에서는 밝은 정도는 전분으로 제조한 WRS-Y 시료가 가장 밝게 평가되었고 MWR30-Y와 SWR15-Y시료는 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 색의 균일성은 MWR30-Y 시료가 가장 균일하다고 평가된 반면에 SWR15-Y시료가 5.68로 가장 균일하지 않다고 평가되었다. 시료의 단단함은 SWR15-Y시료가 가장 단단하다고 평가되었고, WRS-Y시료가 5.96으로 단단함이 적다고 평가되었다. 반면, 시료의 부착성은 WRS-Y시료가 13.11로 다른 시료들에 비해 유의적으로 가장 부착성이 강하다고 평가되었다.

Table 51. Contents of crude protein, crude lipid and ash of different waxy flours

Composition (%)	WR	SWR15	MWR30	WRS
Crude protein	6.18±0.01	3.88±0.04	3.24±0.04	0.09±0.00
Crude lipid	1.30±0.01	1.20±0.06	0.37±0.06	1.30±0.20
Ash	0.40±0.02	0.23±0.02	0.20±0.04	0.26±0.02

Table 52. Sensory properties of *Yukwa* made from different waxy flours

Sensory parameter	SWR15-Y	MWR30-Y	WRS-Y
Aroma original	9.54 ^b	12.71 ^a	5.86 ^c
Flavor original	10.00 ^b	13.25 ^a	2.96 ^c
Flavor oil	9.68 ^b	7.57 ^c	12.96 ^a
Color lightness	9.21 ^b	9.64 ^b	14.04 ^a
Color uniformity	5.68 ^c	12.57 ^a	10.50 ^b
Roughness	13.04 ^a	5.71 ^c	9.39 ^b
Hardness	12.39 ^a	9.68 ^b	5.96 ^c
Crispiness	8.43 ^c	10.89 ^b	12.96 ^a
Adhesiveness	9.14 ^b	8.86 ^b	13.11 ^a

SWR15-Y: *Yukwa* made from waxy rice steeped in water for 15 days, MWR30-Y: *Yukwa* made from waxy rice with 30% polishing degree, WRS-Y: *Yukwa* made from waxy rice starch.

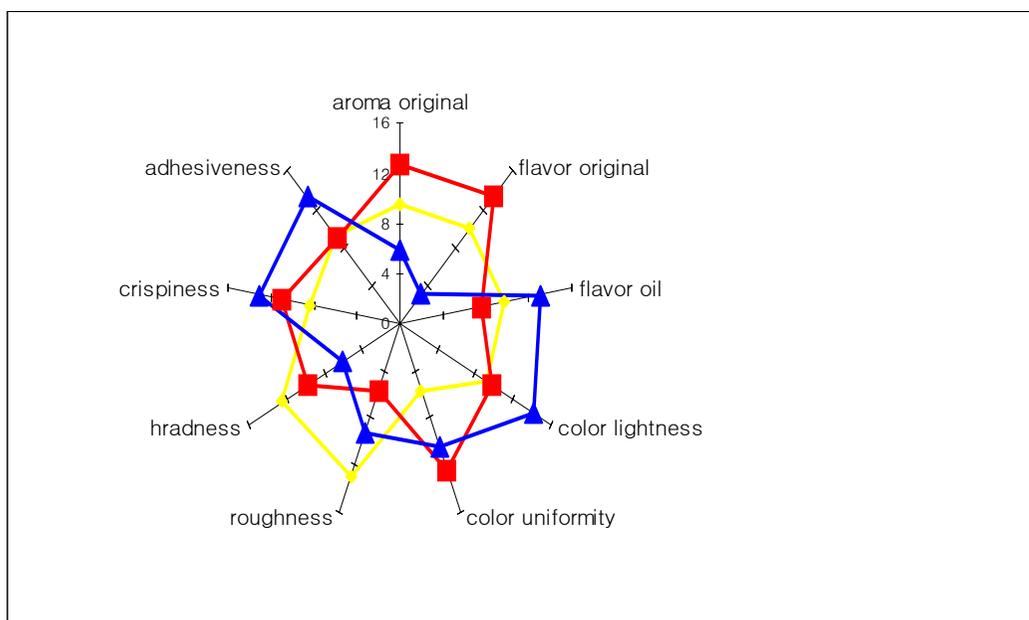


Fig. 62. QDA profile of *Yukwa* made from different waxy flours.

3. 대량생산 유과제품의 상품특성 조사

이와 같은 결과를 살펴볼 때 유과제품의 팽화, 단단함 및 제품의 색과 부의 상관성을 보이는 단백질이나 무기질 등 여러 성분들이 찹쌀 곡립의 외부에 존재하기 때문에 도정이나 전분 제조시 이들 성분이 제거되었기 때문에 도정을 30%로 제조한 유과 바탕(MWR30-Y)과 찹쌀전분으로 제조한 유과바탕(WRS-Y)의 단단함, 색의 밝은 정도가 전통적인 침지조건에서 15일 침지한 찹쌀로 제조한 유과 바탕(SWR15-Y)과 필적하거나 더 우수한 결과를 나타낸 것으로 보인다. 그러나 찹쌀 전분을 바로 유과 제조에 이용할 경우, 시료의 부착성이나 기름진 맛이 강하게 평가되는 문제점이 보였으므로 전분의 물성 조절을 통해 이를 해결한다면 침지공정을 단축시키거나 또는 생략할 가능성이 매우 높은 것으로 사료되었다.

제 10 절 유과제조 개선공정 확립 및 상업적 공정개발

1. 찹쌀전분을 사용한 유과제조의 개선공정

찹쌀전분 또는 변형 찹쌀전분을 사용하여 유과를 제조하는 현행 유과제조 공정 중 개선이 요구되는 원료부터 분쇄공정까지의 문제점과 본 연구를 통하여 확립되어 제안되는 개선기술을 비교하여 표 53에 나타내었다. 본 연구에서 찹쌀전분을 원료로 하여 유과제조 실험을 실시한 결과를 바탕으로 현행 유과제조의 개선공정을 분석한 결과 원료, 원료투입 및 침지공정을 단순화 하거나 생략할 수 있는 것으로 판단되었다. 원료의 경우 찹쌀전분 또는 변형전분은 상품으로 판매되고 있는 것을 사용할 수 있으며, 이때 균일한 품질과 공급의 용이성이 있는 장점이 있다. 원료의 투입은 찹쌀을 사용할 경우 침지조에 투입하게 되는데, 이때 작업자에 의하여 수작업으로 행하게 됨으로서 생산공정의 연속성이 떨어진다. 그러나 개선공정에 의한 분말상태의 찹쌀전분을 사용하게 되면 진공흡입식 원료이송 시스템을 사용하여 연속적이고 위생적인 생산공정이 될 수 있다.

표 53. 현행 유과제조 공정과 개선공정

유과 제조공정	현행 공정의 문제점	개선 공정
원료	<ul style="list-style-type: none"> ○ 균일한 품질의 찹쌀원료의 공급차질이 발생할 경우 유과품질 좌우 ○ 계약재배의 번거로움 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 찹쌀전분 공급업체에서 비교적 균일한 품질의 원료 공급 ○ 찹쌀전분 원료조달의 용이성
원료투입	<ul style="list-style-type: none"> ○ 침지조에 작업자 수작업 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 분말상태의 원료를 흡입이송 시스템으로 이송
침지	<ul style="list-style-type: none"> ○ 침지시간 3-7일 ○ 청결상태 유지 곤란 ○ 폐수 발생 및 폐수처리 시설 요구 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 찹쌀전분을 사용할 경우 불필요 ○ 연속 생산공정으로의 개선 가능 ○ 생산공정의 위생성 확보
세척	<ul style="list-style-type: none"> ○ 세척수 사용에 따른 용수비 지출 ○ 폐수 발생 및 폐수처리 시설 요구 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 불필요
분쇄	<ul style="list-style-type: none"> ○ 톨밀을 사용 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 불필요

2. 상업적 유과생산 공정개발

본 연구를 통하여 개발된 상업적 유과생산 공정의 전체적인 공정흐름도를 나타내면 Fig. 63과 같다. 즉, 현행 공정에서 찹쌀을 사용하였을 때 침지공정을 거쳐 유과용 원료로서 갖는 물성을 갖도록 하기 위하여 화학적, 효소적 및 물리적 공정을 새롭게 적용할 수 있다. 또한, 생산업체의 생산능력에 따라서 유과제조 적성에 부합하는 변형전분 소재를 전문생산 업체로부터 생산한 것을 사용할 수도 있다. 이러한 개선공정은 현행 공정과 비교시 침지공정과 세척 및 분쇄공정이 생략된다. 이후 혼합 및 배합, 증자, 성형, 짜리치기, Sheeting, 반데기 제조, 건조, 저장, 유통 및 엿물/고물 입히기 공정은 현행 공정과 동일하게 실시하여 유과제품을 생산할 수 있다. 따라서, 본 연구에서 제시하는 유과제조업의 상업적 공정은 공정단축을 통한 생산성, 위생성 및 품질관리 기술을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 인건비와 생산비용을 절약할 수 있는 장점을 제공한다.

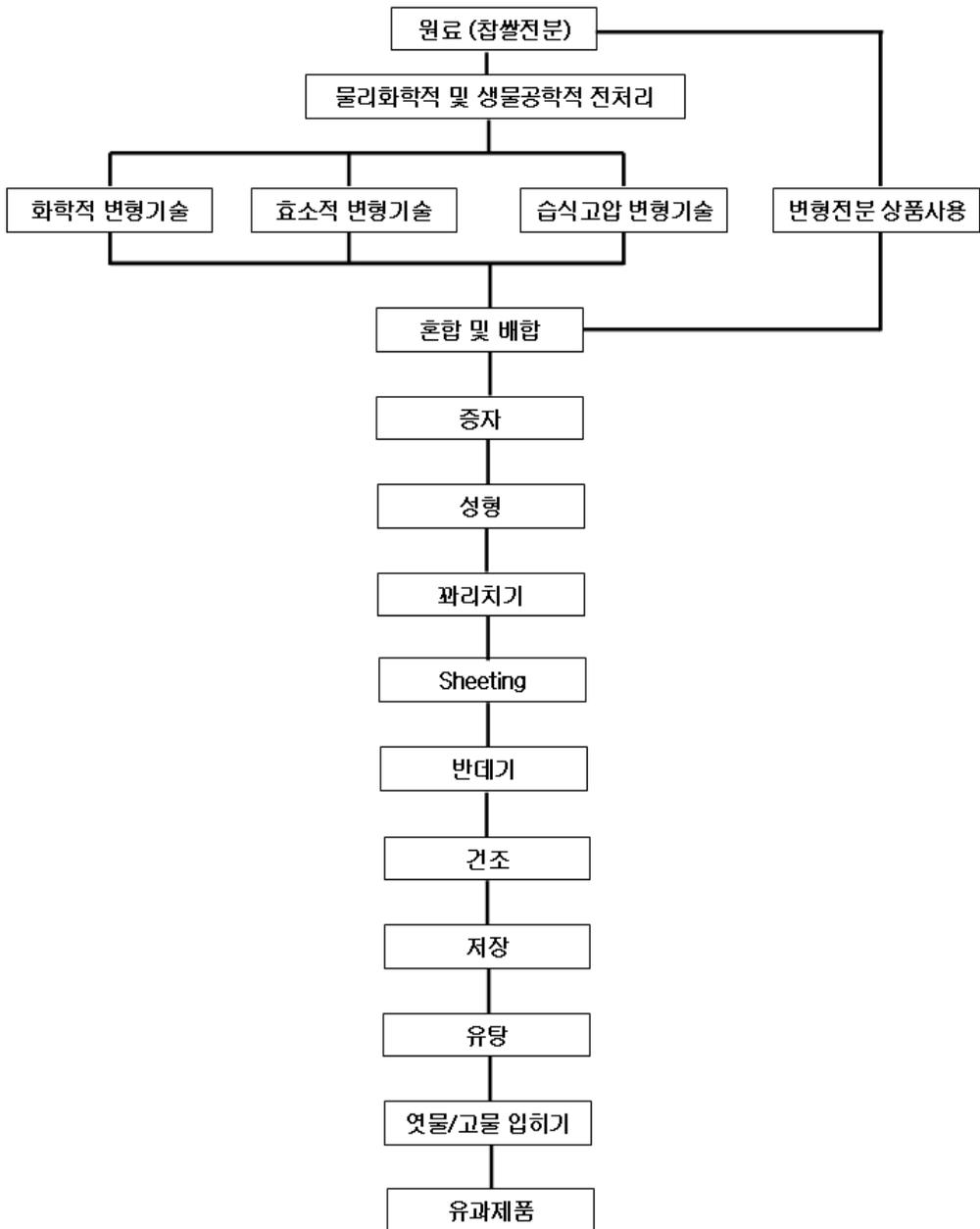


Fig. 63. Flow sheet for the production of *yukwa* on a commercial plant.

제 11 절 유과 개선공정 시작품의 운용실험 및 경제성 분석

1. WMFH 처리 시스템, 화학적, 효소적 및 복합변형전분 반응시스템의 제작

가. WMFH 처리 시스템

유과 제조용 찹쌀전분의 물리적 전처리 장치를 그림 59에 나타낸 바와 같으며, 고압처리부, 펌프 시스템, 전기/수력 전달부 등으로 구성되는데, 장치의 전체적인 사양은 표 54와 같다.

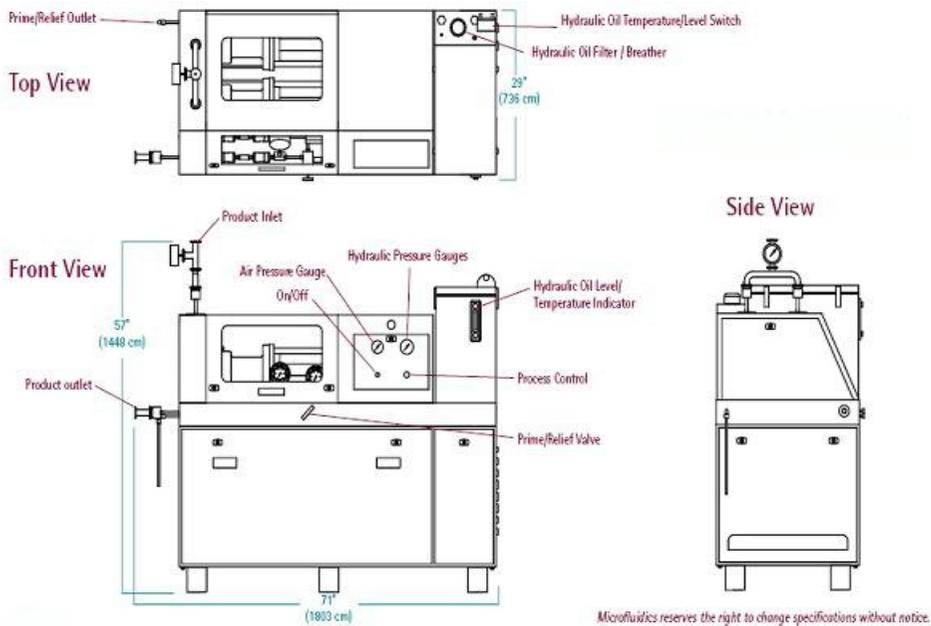


그림 63. 산업적 생산규모의 WMFH 처리 시스템.

표 54. WMFH 처리 시스템의 사양

장치 및 사양	사양범위
사용가능 압력	최대 40,000 psi
유체공급량	3.4-14.6 L/min
유체공급시 온도	최대 75℃
소요동력	11.1-37 kW
보조장치	냉각수 공급기, 열교환기, 압축공기 공급장치
재원	74 × 180 × 145
중량	675-900 kg

나. 화학적, 효소적 및 복합변형전분 반응시스템

화학적, 효소적 및 복합변형전분을 제조하기 위한 반응기의 제작에서 반응조는 200L 용량의 bladed disk형 터빈 임펠러를 설치하였고, 교반기 구동모터의 동력은 DC 180 V/300 W이었다.

2. 유과제조 현장설비를 이용한 성능실험 및 평가

참쌀전분, 화학적 및 효소적 변형전분, WMFH 처리전분 등을 사용한 유과제조 현장실험은 S사의 생산시설을 이용하여 실시하였다. 현장설비를 이용한 유과제조 실험은 침지공정을 대체하기 위한 기술개발에 초점을 두고 실시하였다. 유과제조를 위한 침지공정의 현행공정과 실험을 실시한 개선공정의 비교를 표 55에 나타내었다.

표 55. 현장설비 성능실험 실시에 따른 현행공정과 개선공정 비교

비교항목	현행공정	개선공정
원료	참쌀	참쌀전분
수침조 용량	130L	수침조 불필요하며, 원료반죽 공정
수침시간	3-7일	수침과정 불필요
세척	세척수	세척과정 불필요
분쇄	2단 롤밀	분쇄과정 불필요

가. 참쌀전분을 사용한 성능실험

참쌀전분을 원료로 유과 생산업체의 현장설비를 사용한 생산실험은 참쌀을 사용하지 않음으로서, 수침공정에 수반되는 수침조, 수침시간, 수침 후 세척 및 분쇄공정 등을 생략하면서 유과생산 실험을 실시할 수 있었다. 전처리를 전혀 하지 않은 참쌀전분을 사용할 경우 반죽단계에서 반죽의 강도가 매우 높아 균일한 혼합 및 반죽상태를 만들 수 없으며, sheet 형성과 반데기 제조과정에서도 종래 유과제조 공정보다 작업의 효율성에 약간의 차이를 보였다. 이에 따라서 반데기 및 유과바탕 제조에 있어서 양호한 제품의 형태와 조직감을 유지하기 어려운 것으로 판단되었다. 따라서 참쌀전분을 유과제조용 전분원료로 사용할 경우 적절한 전처리 과정(수분조절, 물리·화학적 처리 등)을 거치는 것이 종래의 공정으로 제조한 유과제품과 비슷한 품질을 제공할 수 있는 것으로 본 연구의 현장실험 결과 입증되었다.

나. 화학적 및 효소적 변형전분을 사용한 성능실험

1) 가교전분을 사용한 성능실험

가교결합 변형전분을 원료로 하여 유과제조시 원료의 증자 전후 및 짜리치기 후의 중간제품의 수분함량을 대조구와 같이 표 51에 나타내었다. 증자전은 수분평형이 제대로 이루어 지지 않아 대조구에 비하여 수분함량이 크게 낮았다. 그러나 증자 후 가교결합 정도에 따른 원료간에 차이를 보이긴 하였지만, 비교적 높은 수분함량을

나타낸 것을 알 수 있다. 파리치기 후 반죽의 백색도는 대도구에 비하여 높았으며, 가교결합 정도가 증가할수록 백색도가 높아진 것을 알 수 있다.

Table 56. Moisture content and color value of raw material and starch dough prepared with cross-linked starch

Process	Samples	Moisture (%)
Before steaming	SC	46.52
	WRS	37.93
	CR02	37.62
	CR04	33.10
	CR06	31.33
	CR08	31.06
	After steaming	SC
WRS		44.60
CR02		51.88
CR04		39.35
CR06		44.40
CR08		39.73
After punching		SC
	WRS	42.93
	CR02	40.62
	CR04	36.40
	CR06	-
	CR08	37.77

SC, control; WRS, raw waxy starch; CR02, 2% cross-linked starch; CR04, 4% cross-linked starch; CR06, 6% cross-linked starch; CR08, 8% cross-linked starch.

2) 하이드록시프로필화 전분을 사용한 성능실험

화학적 및 효소적 변형전분을 원료로 현장설비를 사용한 유과제조를 실시할 경우 찹쌀전분을 원료로 한 경우와 같이 수침공정이 생략되면서 유과제조가 가능하였으나, 효소처리 변형전분의 경우 전분의 분해도가 과도하게 일어나 점도가 현저히 감소함으로서 반죽형성이 어려워 sheet 형성이나 반데기 제조가 불가능하여 유과제조에 적합하지 않은 것으로 판단되었다. Table 57에 하이드록시프로필화 전분을 원료로 하여 유과제조시 원료의 증자전 및 반죽 및 파리치기 후 중간제품의 수분함량을 나타내었다.

Table 57. Moisture content and color value of raw material and starch dough prepared with hydroxypropylated starch

Process	Samples	Moisture (%)
Before steaming	SC	46.46
	WRS	37.36
	HP3	26.67
	HP6	32.11
	HP9	24.57
	HP12	31.74
After steaming	SC	50.94
	WRS	48.75
	HP3	47.33
	HP6	36.12
	HP9	37.35
	HP12	36.98

SC, control; WRS, raw waxy rice starch; HP3, 3% hydroxypropylated starch; HP6, 6% hydroxypropylated starch; HP9, 9% hydroxypropylated starch; HP12, 12% hydroxypropylated starch.

찹쌀전분을 원료로 한 유과제조 공정의 가능성을 확인하기 위하여 현행 생산공정에서의 수분함량 조절과 동일한 범위로 수분을 가하여 증자전의 수분함량을 분석

한 결과 하이드록시프로필화 전분을 원료로 한 경우 치환도 3, 6, 9 및 12%의 시료 모두 현행 찹쌀원료 (46%)보다 수분함량이 현저하게 낮은 것을 관찰하였으며, 원료 찹쌀전분 37% 보다도 낮은 26~32% 정도가 되었다. 이러한 결과는 원료에 수분 첨가 후 하이드록시프로필화 변형전분과 수분흡수 및 평형이 제대로 이루어지지 않았기 때문인 것으로 보인다.

파리치기후의 수분함량도 현행 대조구 원료보다 낮은 37~47% 수준을 보였다. 파리치기후의 반죽의 색도에서 백색도는 대조구 보다 현저하게 어두운 결과를 나타내었으며, 표면상태도 매끄럽지 못하고 거칠었다. 또한 하이드록시프로필화 전분을 사용한 경우 반죽의 색상이 검은색을 띤 것은 충분한 세척과정이 이루어지지 않은 것 때문인 것으로 확인되었다.

3) WMFH 처리전분을 사용한 성능실험

WMFH 처리는 찹쌀전분의 농도 30%, WMFH 처리압력 25,000 psi 조건에서 3번 및 5번 통과시킨 전분슬러리를 제조하였다. WMFH 처리후 수분을 제거후 바로 유과제조용 원료로 사용할 경우, 침지공정 및 세척공정을 생략하고 부원료와 배합하여 증자, 반죽, sheet 형성 등의 후속공정으로 연계하여 유과제조 실험을 실시하였다. WMFH 처리전분을 원료로 현장설비를 사용한 유과제조 실험을 실시한 경우 WMFH 처리정도와 반죽 혼합시 수분함량이 유과제조 적성에 큰 영향을 주는 것을 확인하였다. 한편, WMFH 처리후 전분을 건조하여 분말상태의 원료로 보관하면서 유과제조용 시료로도 사용할 수 있다.

표 58에 WMFH 공정에 의하여 제조한 변형전분을 사용하여 유과제조시 반죽의 증자 및 파리치기 후 중간제품의 수분함량을 나타내었다. 하이드록시프로필화 전분을 원료로 한 것과 같이 현행 생산공정에서의 수분함량 조절과 동일한 범위로 수분을 가하여 증자전후 및 반죽의 파리치기 후 수분함량과 색도분설 결과를 표 53에 나타내었다. 현행 유과제조 공정에 의한 원료는 증자 전, 증자 후 및 파리치기 후 48% 정도의 수분함량을 유지하는 것을 알 수 있다. 증자 전후 및 파리치기 후의 수분함량은 현행 유과생산 공정에 의한 대조구에 비하여 크게 낮은 수준이었다. 파리치기 후 반죽의 백색도는 대조구와 비교시 약간 낮은 값을 보였고, 비교적 외양은 양호하였으나 강도가 높았다. 한편, 반데기 형성이 가능하였던 현행 유과제조 대조구, 찹쌀전분, HF3 및 HF8을 원료로 제조한 유과바탕의 외양은 대조구(SC)에 비하여 팽화정도 및 표면상태의 품질이 현저하게 떨어지는 것을 알 수 있다.

Table 58. Moisture content and color value of raw material and starch dough prepared with WMFH

Process	Samples	Moisture (%)
Before steaming	SC	46.77
	WRS	32.77
	HF3	30.34
	HF8	29.78
After steaming	SC	48.94
	WRS	38.46
	HF3	33.79
	HF8	32.13
After punching	SC	47.83
	WRS	36.66
	HF3	33.14
	HF8	33.61

SC, control; WRS, raw waxy rice starch; HF3, starch prepared with WMFH starch(30%, 25,000psi, 3 passed); HF8, starch prepared with WMFH (30%, 25,000psi, 5 passed).

3. 개발된 원료전분과 전처리 시스템을 도입한 유과제조 공정을 중심으로 한 경제성 분석

참쌀전분을 사용하여 유과를 제조하는 공정개선 연구를 실시한 결과 현행 유과 생산업체의 공정중 원료단계에서부터 분쇄공정까지의 공정개선이 국내 유과생산업체에서 가장 많은 해결과제로 제시되었고, 본 연구를 통하여서도 원료-원료투입-침지-세척-분쇄공정의 개선이 유과 제품의 품질향상과 경제적 가치를 높일 수 있는 것으로 판단되었다. 표 59에 상기 유과제조 개선공정에 대한 경제성 분석을 현행공정과 개선공정에 있어서 주요 항목에 대하여 조사비교하여 나타내었다. 생산원가 기준은 유과제품 100kg을 기준으로 분석하였다. 우선 유과제조용 원료에서는 참쌀을 원료로 사용할 때 참쌀전분을 사용하는 것 보다 원가 가격면에서 60% 정도 원가절감 효과가 있을 것으로 예측되었다. 간접재료비는 포장지와 포장상자에 대한 것만 포함하였으며, 포장비에 소요되는 원가는 큰 변동이 없는 것으로 판단된다. 인건비는 현행공정에 소요되는 원가보다 개선공정을 사용할 경우 59% 정도 절감효과가 예측되는데, 이것은 침지공정에 투입되는 작업자에게 소요되는 원가로서, 개선공정으로 대체할 경우 침지공정이 필요하지 않음으로서 이에 따른 소요인원의 감축이 가능하다.

제조경비항목에서 설비투자비, 전력비, 수도광열비, 감가상각비만을 고려하여 제조경비를 비교해보면, 개선공정의 경우 변형전분 제조를 위한 반응기나 습식고압유동화 장치의 신규 설비투자비가 소요된다. 그러나 개선공정을 사용할 경우 전력비와 수도광열비의 절감효과가 있으며, 신규 제조설비의 운용에 따른 감가상각비의 상승이 뒤따른다. 따라서 현행공정과 개선공정의 전체적인 제조원가는 각각 2,595,184원 및 2,186,599원으로서, 현행공정 대비 개선공정의 원가 절감효과는 16-25% 정도로 예측된다. 따라서, 현재 시판되고 있는 유과제품의 판매가를 기준으로 제조원가를 분석할 때 개선된 공정에 의한 원가절감 효과는 현행 유과제조 공정에 비교적 큰 경제적 잇점을 제공하는 것으로 판단되어, 개선공정이 국내 유과제조업체에서 활용할 경우 향후 유과제조업체의 경영수지 개선에 기여할 것으로 사료된다.

표 59. 현행공정과 개선공정에 의한 유과 생산원가 비교

(단 위 : 원)

항 목		현행공정	개선공정	절감율(%)
직접재료비	참쌀 120kg	450,000	0	60.2
	참쌀전분 120kg	0	223,000	
	부재료	120,000	120,000	
	계	570,000	343,000	
간접재료비	복합 film 포장지	300,000	300,000	0
	내포장 상자	400,000	400,000	
	외포장 상자	200,000	200,000	
	계	900,000	900,000	
인건비	기술직	300,000	300,000	59.2
	기술공	240,000	120,000	
	계	540,000	320,000	
제조경비	설비투자비	0	(100,000,000)	-25.5
	전력비	30,242	50,562	
	수도광열비	54,742	20,237	
	감가상각비	500,200	561,800	
	계	585,184	632,599	
제 조 원 가		2,595,184	2,186,599	

분석기준: 유과제품 100 kg 생산기준

제 12 절 개발된 유과제조용 소재의 대량생산 및 특성분석

1. 유과제조용 전분소재의 대량생산 기술 확립

가. 화학적 및 효소적 변형전분의 생산실험

유과제조용 소재중 화학적 및 효소적 변형전분의 대량생산 실험은 200L 반응조를 사용하여 300 rpm 회전속도로 반응을 실시하였으며, 제조한 변형전분의 종류에 따른 원료전분 처리량, 반응시약, 반응조건 및 수율은 표 60과 같다. 실험에 사용한 반응시약 및 효소는 식품용으로 허용된 제품이며, 변형전분내 함유된 반응시약의 양은 식품용 변형전분에 허용된 범위에 해당한다. 변형전분 반응조건중 반응온도는 40-45℃이고, 반응시간은 효소반응은 1시간, 가교결합 반응은 2시간을 유지한 반면 하이드록시프로필화 및 가교결합/하이드록시프로필화 복합반응은 20-22 시간을 유지하는 것이 적절하였다. 전반적으로 볼 때 이들 반응조건은 비교적 저에너지 공정으로 실시할 수 있는 것으로 판단되며, 변형전분 생산수율은 75-88% 정도를 보였다.

가교화 찹쌀 전분을 사용하여 제조한 유과의 경우 일반 찹쌀을 장시간 침지 후 제조한 시료와 비슷한 팽화율을 나타내었으며 시료의 변색 반응이 나타나지 않는 것으로 보아 유과제조용 소재로서 적합한 것으로 판단되었다. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분을 사용하여 제조한 유과의 경우 일반 찹쌀을 장시간 침지 후 제조한 시료보다 낮은 팽화율과 색의 변화를 나타내어 유과제조용 소재로서는 부적합한 것으로 판단되었다. 한편, 효소처리 찹쌀 전분을 사용하여 제조한 유과의 경우는 반죽을 만들어 주는 과정에서 효소처리 찹쌀전분이 갖는 점도가 효소처리에 따른 전분 가수분해로 점도 손실을 초래하여 반죽형성이 양호하게 이루어지지 않아 유과제조용 소재로서는 불가능한 것으로 판단되었다.

표 60. 화학적 및 효소적 변형전분의 대량생산 조건 및 수율

반응 종류	시료 처리량	반응시약	반응조건		수율 (%)
			온도(℃)	시간	
Hydroxypropylation	25 kg 전분 (20% 현탁액)	3-12% Propylene Oxide	45	20	88
Cross-linking	25 kg 전분 (20% 현탁액)	0.002-0.008 % POCl ₃	45	2	86
Cross-Modification (Cross-linking and Hydroxypropylation)	25 kg 전분 (20% 현탁액)	0.002% POCl ₃ and 3-12% Propylene Oxide	45	22	82
Enzymatically Partially Hydrolysis	25 kg 전분 (20% 현탁액)	10 AU/g enzymes	40	1	79
Cross-Modification (Cross-linking and Enzymatically Partially Hydrolysis)	25 kg 전분 (20% 현탁액)	0.002% POCl ₃ and 10 AU/g enzymes	Cross-linking-45 Enzyme-40	3	75

나. WMFH 처리전분의 생산실험

WMFH 처리에 의한 변형전분의 생산실험은 전분의 농도 및 반복처리 횟수에 따라서 달라지게 되는데, 표 61에는 전분의 농도와 반복처리 횟수에 따른 생산량을 나타내고 있다. 한편, 변형전분의 생산량은 WMFH 장치의 처리능력과 원료 찹쌀전분의 농도 및 처리시간에 따라 유과 생산규모에 맞게 조절할 수 있다. 또한, 유과 생산공정의 효율성을 높이기 위한 방법으로 찹쌀전분을 0.08% 염산용액에 분산시킨 후 고압유동화(18,000 psi, 1~3회 통과) 처리를 함으로서 산-압력의 병행처리에 의한 변형 찹쌀전분을 제조할 수 있는 공정개발도 가능하였다.

이러한 산-압력의 병행처리 방법은 현행 침지공정을 단축함과 동시에 연속식 생산공정으로 연계시킬 수 있는 것은 물론 유과제조 적성에 맞는 품질특성을 갖는 유과소재를 신속하게 대량생산을 할 수 있다는 장점을 부여하는 실용 가능한개선키술이라고 판단된다.

표 61. WMFH 공정의 생산능력

전분의 농도 (%)	처리횟수	처리시간	생산량
20	3	1시간	4kg
	4	1.2시간	4kg
	5	1.5시간	4kg
30	3	1시간	6kg
	4	1.2시간	6kg
	5	1.5시간	6kg

2. 유과제조용 소재로서의 품질기준 확립

가. 화학적 변형전분의 유과제조용 소재

1) 가교화 전분소재의 품질기준

- o 제조시 전분의 농도: 20% (고형분 기준)
- o 가교화 치환정도: POCl_3 0.002%와 0.008% 범위
- o 제조시 반응조건: 반응온도 45℃, 반응시간 2시간
- o 가교화 전분의 입도: 80 mesh 이하

2) 하이드록시프로필화 전분소재의 품질기준

- o 제조시 전분의 농도: 20% (고형분 기준)
- o 하이드록시프로필화 정도: 0.013~0.115% 범위
- o 제조시 반응조건: 반응온도 45℃, 반응시간 20시간
- o 하이드록시프로필화 전분의 입도: 80 mesh 이하

3) 화학적 변형전분 특성과 유과제조용 소재로서의 품질특성과의 관계

가) 가교화 찹쌀전분은 일반 찹쌀전분에 비해 용해도가 낮아지고, RVA 점도 특성

중 peak viscosity 가 증가된 양상을 보였다. 일반적으로 가교화 전분은 공유결합에 의해 peak viscosity가 낮아지는 경향을 나타내지만 가교화 찹쌀 전분에서는 적은 치환량으로 인해 공유결합보다는 mono-ester 결합의 치환이 더 많이 일어나 peak viscosity가 증가한 것으로 생각된다. 유과 제조시에 색과 puffing 정도가 좋아서 유과 수침공정의 장기 수침공정 최소화 및 단순화 하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 생각된다.

나) 하이드록시프로필화 찹쌀전분은 Native 찹쌀전분에 비해 팽윤력 및 용해도 모두 증가된 경향을 보였으며, RVA 특성결과 peak viscosity, holding strength, final viscosity가 증가된 양상을 보였다. 이 결과는 hydroxypropyl기에 의하여 전분의 internal bond가 약해졌기 때문에 나타난 결과로 생각되어 진다. 전통 방법으로 유과 제조시 하이드록시프로필화 찹쌀전분에서는 갈변반응과 낮은 팽화도로 인하여 유과 기초 소재로서는 부적합한 것으로 보인다.

다) 가교화/하이드록시프로필화 찹쌀전분은 일반 찹쌀전분에 비해 RVA 특성결과 호화개시온도가 낮아지고, 최대 점도가 높아지는 결과가 나타났으며, 선치환 공정인 가교화와 하이드록시프로필화 특성이 동시에 나타나는 결과로 생각되어지며, 가교화에 의한 최고 점도 증가와 하이드록시프로필화에 의한 호화개시온도의 저하가 동시에 나타났다고 생각된다. CLHP화 전분은 가공 전분소재로서 가능성을 보여주었다.

라) 효소처리 찹쌀전분의 RVA특성은 전분 가수분해가 많이 일어나 점도 감소 현상이 일어났다. 효소처리에 따른 전분 가수분해로 점도 손실이 많아 유과제조가 불가능 하였다.

마) 가교화.효소처리 찹쌀전분은 RVA 결과에서 크게 2가지 현상이 나타났다. 효소 처리에 따라 분해가 많이 일어난 경우 가교화의 영향을 적게 받아서 점도 손실이 일어났다 (Termamyl, Liquozyme). 효소처리에 따라 분해가 적게 일어난 경우 가교화의 영향을 많이 받아 점도가 상승된 결과를 나타냈다 (Fungamyl, Kleis tase).

바) 변성전분의 물리화학적 특성과 유과 제조 특성과의 상관관계가 있을 것으로 예측했으나 본 연구를 실시한 결과 밀접한 관계를 나타내지 않은 것이 확인되었고, 찹쌀전분의 물리화학적 특성만을 조절하여 상업적 유과 제조용 소재를 제조하는 것에

는 한계가 있으며, 현행 공정으로 제조하는 유과와 동등한 품질을 갖는 유과제조용 위한 전분소재 개발과 특성을 구명하는 것은 추가적인 연구를 통하여 밝혀져야 할 것으로 판단된다.

사) 효소분해화 전분소재 및 가교화/효소처리 전분소재는 유과제조용 소재로서 적합하지 않기 때문에 적절한 품질기준을 확립하기 어려우며, 따라서 유과제조용 효소적 변형전분을 개발함에 있어서 중요한 품질관리 인자는 반죽형성이 가능한 정도의 분자구조를 갖는 반응도 조절로서, 이를 위한 효소반응 최적조건 확립은 매우 중요하다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에서의 기여도

- 본 연구는 2004년 5월 25일부터 부터 2007년 5월 24일까지 3년동안 수행하였으며, 연구의 최종 목표는 우리나라 전통식품의 하나인 유과의 현행 생산 공정중 찹쌀의 침지공정을 개선하기 위하여 찹쌀전분을 물리화학적 및 생물공학적 기법을 이용하여 변형시킨 유과제조용 소재의 제조기술을 개발하였고, 유과 생산공장에서 현장실증 실험을 통하여 상업적 활용 가능성을 확인한 결과 현행 공정을 개선할 수 있음을 확인하여 목표 달성이 되었음.
- 현행 유과 생산 공정중 침지공정은 경제적, 시간적, 위생적 및 품질관리적 측면에서 공정개선이 절실히 요구되고 있는바, 본 연구를 통하여 개발된 생물공학적 기법과 습식고압 유동화처리 공정은 유과용 원료소재로 사용할 경우 경우 현행 유과 제조원가를 16-25% 정도로 감축할 수 있는 진보기술로 평가되며, 향후 국내 유과 생산업계에 생산기술 향상 및 경제적 이윤 증대효과를 기대할 수 있음.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

제 1 절 실적

1. 논문

- 유철, 최현욱, 김종태, 김동섭, 최성원, 박영준, 백무열. 하이드록시프로필화 찹쌀 전분의 이화학적 성질 및 유과제조 특성. 한국식품과학회지, 38(3), 385-391 (2006)
- 유철, 김종태, 허남윤, 김동섭, 백무열. 효소처리 찹쌀전분의 이화학적 성질 및 유과제조 특성. 경희대학교 생명자원 과학연구논문집, 26, 1-7 (2007)
- Chang HJ, Lee SJ, Lee MK, Cho YJ, Kim HJ, Kim CT and Chun HS. Characterization of bacteria isolated from the traditional steeping process and their application as starters for the production of Yugwa, a Korean traditional snack. Food Science & Biotechnology, 16(3), 335-360 (2007)
- Cha JY, Choi AJ, Chun BY, Kim MJ, Chun HS, Kim CJ, Cho YJ and Kim CT. Physicochemical Characteristics of Acid Thinning and High pressure Treated Waxy Rice Starch for *Yukwa* (Korean Rice Snack) Production. Food Science & Biotechnology, 16(5), 인쇄중 (2007)

2. 학술발표

- Effect of high-pressure microfluidization on rheological characteristics of waxy rice starch. 한국산업식품공학회 춘계 학술대회, 일산 한국국제전시장, 2005. 5. 19
- Effect of high-pressure microfluidization on conformational characteristics of

- waxy rice starch in *Yukwa* (Korean rice cake) production. 2005 Annual Meeting of Institute of Food Technologists, New Orleans, USA, July 18, 2005
- o Physicochemical properties of hydroxypropylated waxy rice starch. 한국식품과학회 학술대회, 서울 2005. 6
 - o 산 및 고압처리 찹쌀전분의 유과제조 특성. 한국식품과학회 학술대회, 제주 ICC, 2006. 6. 15
 - o Physicochemical properties of cross-linked waxy rice starches. International Symposium and Annual Meeting of the KSABC, 제주 ICC, November, 2006
 - o Physicochemical properties of chemically cross-modified waxy rice starch. 한국식품과학회 학술대회, 제주 ICC, 2006. 6. 15
 - o Physicochemical properties of cross-linked and hydroxypropylated (CLHP) waxy rice starch. 2006 IFT Annual Meeting, Orlando, Florida, USA, June, 2006
 - o Physicochemical properties of cross-modified waxy rice starches. International Symposium on Development and Application of Functional Biomaterials from Natural Resources, Yongin, Korea, November, 2006
 - o Physicochemical properties of partially hydrolyzed waxy rice starches. American Chemical Society 233rd National Meeting and Expo, Chicago, USA, March, 2007
 - o Effects of acid thinning and high pressure treatments on the waxy rice starch: Physicochemical and quality characteristics of *Yukwa* (Korean Rice Snack). 한국산업식품공학회 춘계 학술대회, 일산 한국국제전시장, 2007. 4. 26

- o Physicochemical properties of cross-linked and enzymatically partially hydrolyzed (CLE) waxy rice starch. 2007 IFT Annual Meeting, Chicago, USA, July, 2007

3. 특허등록

- o 유과제조용 찹쌀전분의 제조방법 및 이를 이용한 유과의 제조방법, 대한민국 특허 제 10-0718165 호 (등록일: 2007. 5. 8)

4. 산업화

기술이전 협의중.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

- o Loyd V. Allen, Jr., Nicholas G. Popovich, Howard C. Ansel. Ansel's Pharmaceutical Dosage Forms and Drug Delivery Systems, Lippincott Williams & Wilkins
- o Leon Shargel, Susanna Wu-Pong, Andrew B. C. Yu. Applied Biopharmaceutics & Pharmacokinetics, McGraw-Hill
- o Mark S. Meskin, Wayne R. Bidlack, R. Keith Randolph. Phytochemicals: Nutrient-Gene Interactions, CRC press
- o Heinz-Berhard Kraatz, Nils Metzler-Nolte. Concepts and Models in Bioorganic Chemistry, Wiley-VCH

제 7 장 참고문헌

제 1, 4 절

1. Kang SH, Ryu GH. Analysis of traditional process for Yukwa making, a Korean puffed rice snack (I): steeping and punching process. Korean J. Food Sci. Technol. 34: 597-603 (2002)
2. Shin DH, Choi U, Lee HY. Yukwa quality on mixing of non-waxy rice to waxy rice. Korean J. Food Sci. Technol. 23: 619-621 (1991)
3. Kim JM, Yang HC. Studies on a title and characteristics of busuge. Korean J. Food Sci. Technol. 15: 30-40 (1982)
4. Seon KH. Standardization of cooking method of Yukwa and study of steeping process of glutinous rice. Desan Rural Culture 3: 224-250 (1995)
5. Lim YH, Lee HY, Jang MS. Change of physicochemical properties of soaked glutinous rice during preparation of Yu-Kwa. Korean J. Food Sci. Technol. 25: 247-251 (1993)
6. Alexander RJ. Modified starches and their uses. In food application. Korean Corn Processing Industry Association, U.S. Grains Council (1995)
7. Pomeranz Y. Functional Properties of Food Components. 2nd ed. Academic Press, New York, USA. pp. 68-69 (1991)
8. Wurzburg OB. Nutritional aspects and safety of modified food starches. J. Food Sci. Nutr. 44: 74-79 (1986)
9. El-Hinnawy SI, El-Saied HM, Fahmy A, El-Shirbeeney AE, El-Sahy KM. Viscosity and gelatinization characteristics of hydroxyethyl starch. Starch 34: 112-114 (1982)
10. Fleche G. Chemical modification and degradation of starch. pp. 73-99. In: Starch Conversion Technology. Beynum GMA, Roels JA (eds). Marcel Dekker, New York, USA (1985)
11. Tuschhoff JV. Hydroxypropylated starches. pp. 90-95. In: Modified Starches: Properties and Uses. Wurzburg OB (ed). CRC Press, Boca Raton, FL, USA

- (1986)
12. Luallen TE. Starch as a functional ingredient. *Food Technol.* 39(1): 59-63 (1985)
 13. Yeh AI, Yeh SL. Some characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rice starch. *Cereal Chem.* 70:596-601 (1993)
 14. Park DJ, Ku KH, Mok CK. Characteristics of glutinous rice fractions and improvement of yoogwa processing by microparticulation/air-classification. *Korean J. Food Sci. Technol.* 27: 1008-1012 (1995)
 15. Yamamoto K, Sawada S, Onogaki T. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku*, 20: 99-104 (1973)
 16. Wootton M, Manatsathit A. The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. *Starch* 35: 92-94 (1983)
 17. Johnson DP. Determination of the hydroxypropyl group in starch ethers. *Anal. Chem.* 41: 859-860 (1969)
 18. Schoch TJ. Swelling power and solubility of granular starches. Vol. 4, pp 106. In: *Methods of Carbohydrate Chemistry*. Whistler RL (ed). Academic Press, New York, USA. (1964)
 19. Koo HJ, Park SH, Jo JS, Kim BY, Hur NY, Baik MY. Physicochemical characteristics of 6-year-old Korean ginseng starches. *Food Science and Technology/LWT* 38: 801-807 (2005)
 20. Lee KJ, Lee SY, Kim YR, Park JW, Shim JY. Effect of dry heating on the pasting/retrogradation and textural properties of starch-soy protein mixture. *Korean J. Food Sci. Technol.* 36: 568-573 (2004)
 21. Choi HW, Koo HJ, Kim CT, Hwang SY, Kim DS, Choi SW, Hur NY, Baik MY. Physicochemical properties of hydroxypropylated rice starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* 37: 44-49 (2005)
 22. Nara S, Komiya T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch* 35: 407-410 (1983)
 23. Yook C, Pek UH, Park KH. Physicochemical properties of hydroxypropylated corn starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 175-182 (1991)

24. Kim JT, Noh WS. The retrogradation and swelling power of modified potato starches. *J. Korean Agric. Chem. Soc.* 35: 404-409 (1992)
25. Lee SJ, Kim MR. Mechanical properties of polyethylene films containing hydroxypropylated potato starch. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 28: 423-428 (1999)
26. Tester RF, Morrison WR. Swelling and gelatinization of cereal starches I. Effects of amylopectin, amylase and lipids. *Cereal Chem.* 67: 551-557 (1990)
27. Biliaderis CG, Maurice TJ, Vose JR. Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.* 45: 1669-1675 (1980)
28. Urquhart AR. Sorption of water by cellulose and starch. pp 240-264. In: *Recent Advances in the Chemistry of Cellulose and Starch.* Honeyman J (ed). Heywood & Company, London, UK (1959)
29. Fuwa H, Nakajima M, Hamada A. Comparative susceptibility to amylose of starches from different plant species and several single endosperm mutants and their double mutant combination with opaque-2 inbred oh 43 maize. *Cereal Chem.* 54: 230-237 (1977)
30. Kim DH. *Food chemistry.* 3rd ed. Tamgudang Press, Seoul, Korea. pp. 297-299 (1998)
31. Norman WH, Cheetham LT. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules : an X-ray powder diffraction study. *Carbohydrate Polymers* 36: 277-284 (1998)
32. Hoover R, Sosulski F. A comparative study of the effect of acetylation on starches of phaseolus vulgaris biotypes. *Starch* 37: 397-402 (1985)
33. Bae SO, Lim ST. Physical properties of extruded strands of hydroxypropylated normal and high-amylose corn starch. *Cereal Chem.* 75: 449-454 (1998)
34. Ojima T. Effect of food fat oil on starch gel strength. *J. Japan Soc. Starch Sci.* 33: 177-182 (1986)
35. Han YJ, Kim SS. Influence of plasticizers on the RVA properties of native corn starch and hydroxypropylated corn starch. *Food Engineering Progress* 6: 275-280 (2002)

36. Yook C, Pek UH, Park KH. Gelatinization behaviours and gel properties of hydroxypropylated and cross-linked corn starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* 24: 70-73 (1992)

제 5 절

1. Hizukuri H., Shirasaka K. and Juliano BO. Phosphorous and amylase branching in rice starch granules. *Starch*, 35: 348-353 (1983)
2. Kang SH, Ryu GH. Analysis of traditional process for yukwa making, a Korean puffed rice snack (I): Steeping and Punching Process. *Korea J. Food Sci. Technol.* 34(4): 597-603 (2002)
3. Kim JM and Yang HC. Studies on a title and characteristics of Busuge. *Korea J. Food Sci. Technol.* 15: 30-40 (1982)
4. Seon KH. Standardization of cooking method of Yukwa and study of steeping process of glutinous rice. *Desan Rural Culture* 12: 6-9 (1995)
5. Lim YH, Lee HY and Jang MS. Change of physicochemical properties of soaked glutinous rice during preparation of Yu-Kwa. *Korea J. Food Sci. Technol.* 25(3): 247-251 (1993)
6. Shin DH, Kim MK, Chung TK and Lee HY. Quality Characteristics of Yukwa (Popped Rice Snack) made by different varieties of rice. *Korea J. Food Sci. Technol.* 21(6): 820-825 (1989)
7. Alexander RJ. Modified starches and their uses. In: *Food application*. Korea Corn Processing Industry Association, U.S. Grains Council (1995)
8. Pomeranz Y. Carbohydrates. *Starch*. Chap 2. In *Functional properties of food components*. 2nd ed. Academic Press, New York, USA. pp. 68-69 (1991)
9. Wurzburg OB. Nutritional aspects and safety of modified food starches. *J. Food Sci. Nutr.* 44: 74-79 (1986)
10. Wurzburg OB. Introduction, In *modified starches, Properties and uses*, Wurzburg OB, ed, CRC press, FL, p 12 (1987)
11. Rutenberg MW, Solarex DX. Starch derivatives, production and uses, In

- starch chemistry and technology, 2nd ed, Whistler RL, Bemiller JN, Paschall EF, ed, Academic press, New York, p 324 (1984)
12. Chung MJ. Purification and characteristics of raw starch hydrolyzing enzyme from aspergillus niger. *Kor. J. Appl. Microbial. Biotechnol.* 25(2): 166-172 (1997)
 13. Park DJ, Ku KH and Mok CK. Characteristics of glutinous rice fractions and improvement of yoogwa processing by microparticulation/air-classification. *Korea J. food Sci. Technol.* 27(6): 1008-1012 (1995)
 14. Lim KR, Lee KH, Kang SA. Quality of Yukwa base and popped rice for salyeotgangjung popped with salt. *Korea J. food Sci. Technol.* 19(6): 729-736 (2003)
 15. Yamamoto K, Sawada S. and Onogaki T. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku*, 20: 99-104 (1973)
 16. Zheng GH, Han HL, Bhatta RS. Functional properties of cross-linked and hydroxypropylated waxy hull-less barley starches. *Cereal chem*, 76(2): 182-188 (1999)
 17. AOAC. official Methods of Analysis. 16th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1985)
 18. Smith RJ, Caruso JL. Determination of phosphorus. In: *Methods in Carbohydrate Chemistry. IV. Starch* (edited by Whistler RL.). New York and London: Academic press, USA pp 42-46 (1964)
 19. Rungtiwa W, Sujin S, Bovornlak O, Saiyavit V. Zeta potential and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches. *Starch*, 57: 32-37 (2005)
 20. Schoch TJ. Swelling Power and Solubility of Granular Starch. In *Method Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L. ed. Academic press, New York, Vol.4, p 106 (1964)
 21. Koo HJ, Park SH, Jo JS, Kim BY, Hur NY, Baik MY. Physicochemical characteristics of 6-year-old Korean ginseng starches. *LWT* 38: 801-807

(2005)

22. Lee KJ, Lee SY, Kim YR, Park JW and Shim JY. Effect of dry heating on the pasting/retrogradation and textural properties of starch-soy protein mixture. *Korea J. Food Sci. Technol.* 36(4): 568-573 (2004)
23. Choi HW, Koo HJ, Kim CT, Hwang SY, Kim DS, Choi SW, Hur NY, and Baik MY. Physicochemical properties of hydroxypropylated rice starches. *Korea J. Food Sci. Technol.* 37: 44-49 (2005)
24. Nara S and Komiya T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. *Starch*, 35: 407-410 (1983)

제 8 절

1. Kang SH, Ryu GH. Analysis of traditional process for Yukwa making, a Korean puffed rice snack (I): Steeping and Punching Process. *Korean J. Food Sci. Technol.* 34: 597-603 (2002)
2. Shin DH, Choi U, Lee HY. Yukwa quality on mixing of non-waxy rice to waxy rice. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 619-621 (1991)
3. Kim JM, Yang HC. Studies on a title and characteristics of busuge. *Korean J. Food Sci. Technol.* 15: 30-40 (1982)
4. Seon KH. Standardization of cooking method of Yukwa and study of steeping process of glutinous rice. *Desan Rural Culture* 3: 224-250 (1995)
5. Lim YH, Lee HY, Jang MS. Change of physicochemical properties of soaked glutinous rice during preparation of Yu-Kwa. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 247-251 (1993)
6. Alexander RJ. Modified starches and their uses. In food application. Korean Corn Processing Industry Association, U.S. Grains Council (1995)
7. Pomeranz Y. Carbohydrates. Starch. In functional properties of food components. 2nd ed. Academic Press, New York, USA pp. 68-69 (1991)
8. Wurzburg OB. Nutritional aspects and safety of modified food starches. J.

- Food Sci. Nutr. 44: 74-79 (1986)
9. Park DJ, Ku KH, Mok CK. Characteristics of glutinous rice fractions and improvement of yoogwa processing by microparticulation/air-classification. Korean J. Food Sci. Technol. 27: 1008-1012 (1995)
 10. Yamamoto K, Sawada S, Onogaki T. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. Denpun Kagaku, 20: 99-104 (1973)
 11. Schoch TJ. Swelling power and solubility of granular starches. In Methods of Carbohydrate Chemistry. Whistler RL. Ed. Academic Press, New York, Vol. 4, USA. pp 106 (1964)
 12. Koo HJ, Park SH, Jo JS, Kim BY, Hur NY, Baik MY. Physicochemical characteristics of 6-year-old Korean ginseng starches. Food Science and Technology/LWT 38: 801-807 (2005)
 13. Lee KJ, Lee SY, Kim YR, Park JW, Shim JY. Effect of dry heating on the pasting/retrogradation and textural properties of starch-soy protein mixture. Korean J. Food Sci. Technol. 36: 568-573 (2004)
 14. Choi HW, Koo HJ, Kim CT, Hwang SY, Kim DS, Choi SW, Hur NY, Baik MY. Physicochemical properties of hydroxypropylated rice starches. Korean J. Food Sci. Technol. 37: 44-49 (2005)
 15. Nara S, Komiya T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. Starch, 35: 407-410 (1983)
 16. Jane JL, Shen L, Aguilar E. Characterization of pejibaye starch. Cereal Chem. 69: 96-100 (1992)
 17. Baek MH, Kim JO, Kim WS and Shin MS. Aging of Waxy rice starch and amylopectin gels isolated from waxy and nonwaxy rice starches. Food Sci. Biotechnol. 8(4): 221-226 (1999)

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서의 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.