

318029-3

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개()발간등록번호(○)

고부가가치식품기술개발사업 2021년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-003511-01

수입 전분대체 고품질 쌀 전분 소재 대량 생산기술 개발

2021.06.

주관연구기관 / (주)대상
협동연구기관 / 경기대학교 산학협력단
경희대학교 산학협력단
한국식품연구원

2021

농림축산식품부
농림식품기술기획평가원

농림축산식품부

(전문기관) 농림식품기술기획평가원

제 출 문

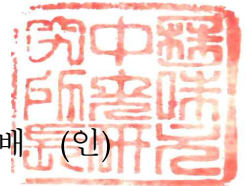
농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “수입 전분대체 고품질 쌀 전분 소재 대량 생산기술 개발”(개발기간 : 2018.04.30. ~ 2020.12.31)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2021. 6. 18.

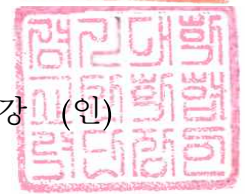
주관연구기관명 : 대상(주)

(대표자) 임 정 배 (인)



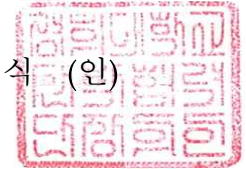
협동연구기관명 : 경기대학교 산학협력단

(대표자) 윤 여 강 (인)



협동연구기관명 : 경희대학교 산학협력단

(대표자) 김 우 식 (인)



협동연구기관명 : 한국식품연구원

(대표자) 박 동 준 (인)



주관연구책임자 : 박 경 옥

협동연구책임자 : 김 현 석

협동연구책임자 : 백 무 열

협동연구책임자 : 홍 정 선

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

| | | | | | |
|------------------|--|--------------------------------|---------------------------------|-----------------------|--|
| 과제고유번호 | 318029-3 | 해당단계 연구기간 | 2018.04.30. - 2020.12.31. | 단계구분 | (총단계) |
| 연구사업명 | 단위사업 | 농식품기술개발사업 | | | |
| | 사업명 | 고부가가치식품기술개발사업 | | | |
| 연구과제명 | 대과제명 | (해당 없음) | | | |
| | 세부과제명 | 수입 전분대체 고품질 쌀 전분 소재 대량 생산기술 개발 | | | |
| 연구책임자 | 박경옥 | 해당단계 참여연구원 수 | 총: 25명 내부: 7명 외부: 18명 | 해당단계 연구개발비 | 정부: 818,000천원 민간: 545,400천원 계: 1,363,400천원 |
| | | 총연구기간 참여연구원 수 | 총: 25명 내부: 7명 외부: 18명 | 총연구개발비 | 정부: 818,000천원 민간: 545,400천원 계: 1,363,400천원 |
| 연구기관명 및 소속부서명 | 경기대학교 산학협력단(식품생물공학전공), 경희대학교 산학협력단(식품생명공학과), 한국식품연구원 | | | 참여기업명 대상(주) | |
| 국제공동연구 | 상대국명: (해당 없음) | | | 상대국 연구기관명: (해당 없음) | |
| 위탁연구 | 연구기관명: (해당 없음) | | | 연구책임자: (해당 없음) | |

※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

| | |
|-------------------------|---|
| 연구개발성과의 보안등급 및 사유 | 「국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정」 제24조의 4에 따라 일반과제로 분류 |
|-------------------------|---|

9대 성과 등록·기탁번호

| 구분 | 논문 | 특허 | 보고서 원문 | 연구시설 ·장비 | 기술요약 정보 | 소프트 웨어 | 화합물 | 생명자원 | | 신품종 | |
|-------------|----|----|-----------|-------------|------------|-----------|-----|----------|----------|-----|----|
| | | | | | | | | 생명 정보 | 생물 자원 | 정보 | 실물 |
| 등록·기탁 번호 | | | | | | | | | | | |

국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

| 구입기관 | 연구시설· 장비명 | 규격 (모델명) | 수량 | 구입연월일 | 구입가격 (천원) | 구입처 (전화) | 비고 (설치장소) | NTIS 등록번호 |
|------|--------------|-------------|----|-------|--------------|-------------|--------------|--------------|
| | | | | | | | | |
| | | | | | | | | |

요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다)

보고서 면수

요 약 문

| | |
|------------------------|--|
| <p>연구의 목적 및 내용</p> | <p><연구의 목적></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 수입 전분을 대체하고 국산 쌀 소비를 확대하기 위한 쌀 전분, 전분당 제조기술 개발 ▪ 수입전분과 차별화하고 국산 쌀 전분의 고부가가치화를 위해 추출, 변환 시 화학첨가물을 사용하지 않는 클린라벨 전분 제조기술 개발 <p><연구내용></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 쌀을 이용한 쌀전분 소재화 기술 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 국내산 쌀 및 부산물(고미, 쉐미 등) 유래 클린라벨 쌀전분 소재 추출 및 생산 기술 개발과 생산공정 표준화 - 기능성 전분 소재 제조 공정 개발(생물학적, 물리적 등) 및 최적화 ▪ 국내산 쌀 전분의 차별화 연구 <ul style="list-style-type: none"> - 기능성 전분 소재의 기능성 분석(지소화성 등) - 수입 전분과의 차별화된 용도 연구 및 체계화된 마케팅 전략에 따른 상품화 연구 - 수입 전분소재 대비 품질분석 및 동등이상의 품질 확보 연구 ▪ 국내산 쌀 전분 및 전분당의 산업화 및 응용제품 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 국내산 쌀 및 부산물을 활용하여 수출 가능한 쌀소재의 양산기술 확보 - 응용제품 개발(식품, 건강기능식품 등) |
| <p>연구개발성과</p> | <p><연구개발결과></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 쌀전분 시장현황 및 제품분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 전략 구축 ▪ 쌀전분과 생촉매 반응을 활용한 클린라벨 전분당 개발 및 제품화 기술 구축 ▪ 국내산 쌀 전분 및 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화 ▪ 클린라벨 쌀전분 생산을 위한 생촉매 쌀전분 추출공정 구축 및 기존 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가 ▪ 수입전분 대체 및 차별화를 위한 쌀전분의 적용방안 탐색과 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가 ▪ 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 가공식품 적용연구 및 소화·흡수 특성에 따른 생리적 영향 규명 ▪ 용매치환 가압처리를 이용한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발 ▪ 열처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발 ▪ 압력처리를 이용한 annealing 및 pressure moisture treatment를 이용한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발 ▪ 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 평가 및 쌀전분 기반 기능성 소재 생산을 위한 클린라벨 제조 전략 수립 ▪ 소화흡수율 저감 기능성 전분 생산 최적화를 위한 클린라벨 제조 공정 확립 ▪ 소화흡수율 저감 기능성 전분 특성 평가 및 식품 적용시험 <p><정성적 연구개발성과></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내산 쌀 및 부산물에 의한 클린라벨 쌀 생전분 소재화 및 효소적 쌀전분 추출·정제 양산기술 확보 |

| | | | | | |
|------------------------------------|---|--------------------|--------------------|---------------------------|--|
| | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 클린라벨 쌀 전분당 소재화 및 생산공정 구축 ▪ 개발된 쌀전분 소재들의 가공식품 적용가능성 확보 및 적용기준 설정 ▪ 물리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재 및 제조공정 구축 ▪ 생리기능성 쌀전분 소재 개발 및 클린라벨 제조공정 구축 ▪ 동물모델을 활용한 개발된 쌀 전분소재의 생리기능성 규명 <p><정량적 연구개발성과></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 특허출원(국내) : 4건 / 기술이전 : 2건(기술료 :16,000천원[VAT 별도]) ▪ 제품화 : 4건(국내매출 : 8,320천원) ▪ SCI논문 : 4편(평균 IF 3.525) / 비SCI 논문 : 2편 / 학술발표 : 27건 ▪ 고용창출 : 1명 ▪ 전문인력양성 : 5명 | | | | |
| <p>연구개발성과의 활용계획 (기대효과)</p> | <ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내 대표적인 잉여 농산자원인 쌀을 고부가가치 소재로 전환하여 경제적인 효과를 기대할 수 있음. ▪ 국내 쌀전분 시장과 클린라벨 전분 시장의 개척 및 활성화를 위한 근거로 활용 ▪ 쌀 전분 사업화 및 제품화 (쌀 일반전분으로 판매 또는 전분당 원료로 공급) ▪ 클린라벨 쌀 변성전분 매출 기대 (수입전분 대체 또는 쌀 변성전분 자체 특성 적용 가능식품의 원료로 매출 가능) ▪ 쌀 죽, 쌀 스프, 쌀 이유식, 쌀 떡 등 쌀을 이용한 식품의 원료로 사용 ▪ 현재 국내에 전무한 쌀전분 시장을 개척이 기대됨. ▪ 수입전분을 대체할 수 있는 전분소재 확보 ▪ 친환경 제품을 선호하는 소비자 기호도의 만족도를 높일 수 있고, 클린라벨 푸드에 대한 소비자의 인식과 수요를 높일 수 있는 계기가 됨. ▪ 새로운 식의약품용 기능성 소재 개발을 통한 대한민국 식품과학기술의 국제경쟁력 향상 | | | | |
| <p>국문핵심어 (5개 이내)</p> | <p>쌀</p> | <p>쌀전분</p> | <p>클린라벨</p> | <p>쌀전분당</p> | <p>지소화성 쌀전분</p> |
| <p>영문핵심어 (5개 이내)</p> | <p>Rice</p> | <p>Rice starch</p> | <p>Clean label</p> | <p>Rice sweetener</p> | <p>Slow-digestible rice starch</p> |

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

< 목 차 >

| | |
|-------------------------------|-----|
| 제1장. 연구개발과제의 개요 | 1 |
| 제2장. 연구수행 내용 및 결과 | 45 |
| 제3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 | 354 |
| 제4장. 연구결과의 활용 계획 등 | 359 |
| 붙임. 참고문헌 | 361 |
| <별첨 1> 연구개발보고서 초록 | |
| <별첨 2> 자체평가의견서 | |
| <별첨 3> 연구성과 활용계획서 | |

제1장. 연구개발과제의 개요

제1절. 연구개발 목적

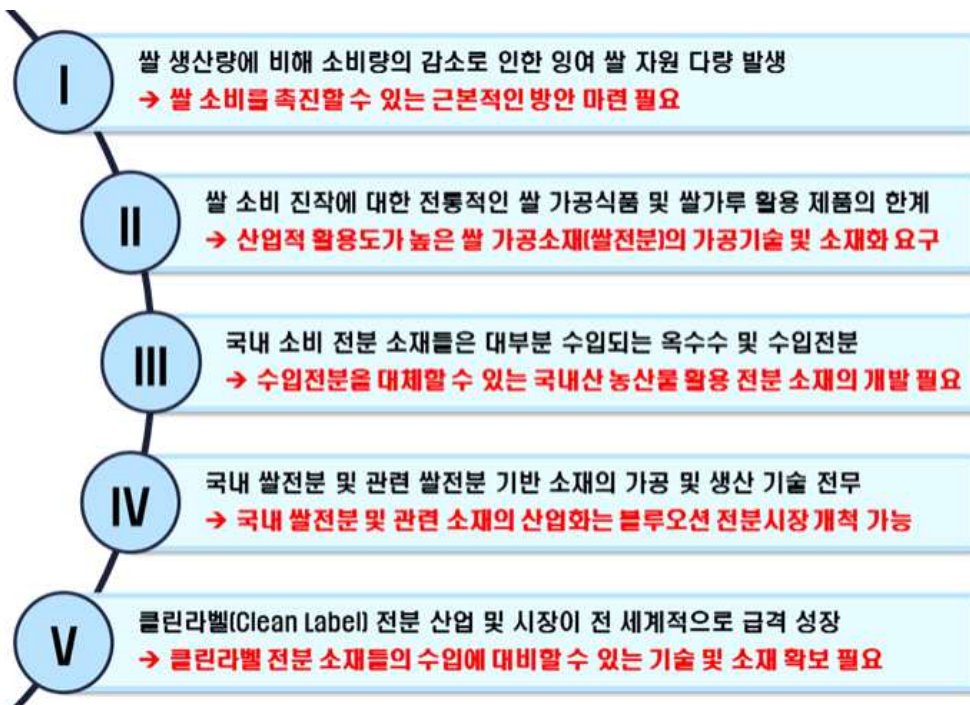
1. 최종목표

- 수입 전분을 대체하고 국산 쌀 소비를 확대하기 위한 쌀 전분·전분당 제조기술 개발
- 수입전분과 차별화하고 국산 쌀 전분의 고부가가치화를 위해 추출, 변환 시 화학첨가물을 사용하지 않는 클린라벨 전분 제조기술을 개발

2. 세부목표

- 쌀을 이용한 쌀전분 소재화 기술 개발
 - 국내산 쌀 및 부산물(고미, 쇄미 등) 유래 클린라벨 쌀전분 소재 추출 및 생산 기술 개발과 생산공정 표준화
 - 기능성 전분 소재 제조 공정 개발(생물학적, 물리적 등) 및 최적화
- 국내산 쌀 전분의 차별화 연구
 - 기능성 전분 소재의 기능성 분석(지소화성 등)
 - 수입 전분과의 차별화된 용도 연구 및 체계화된 마케팅 전략에 따른 상품화 연구
 - 수입소재 대비 품질분석 및 동등이상의 품질 확보 연구
- 국내산 쌀 전분 및 전분당의 산업화 및 응용제품 개발
 - 국내산 쌀 및 부산물을 활용하여 수출 가능한 쌀소재의 양산기술 확보
 - 응용제품 개발(식품, 건강기능식품 등)

3. 최종목표 및 세부목표의 설정 근거

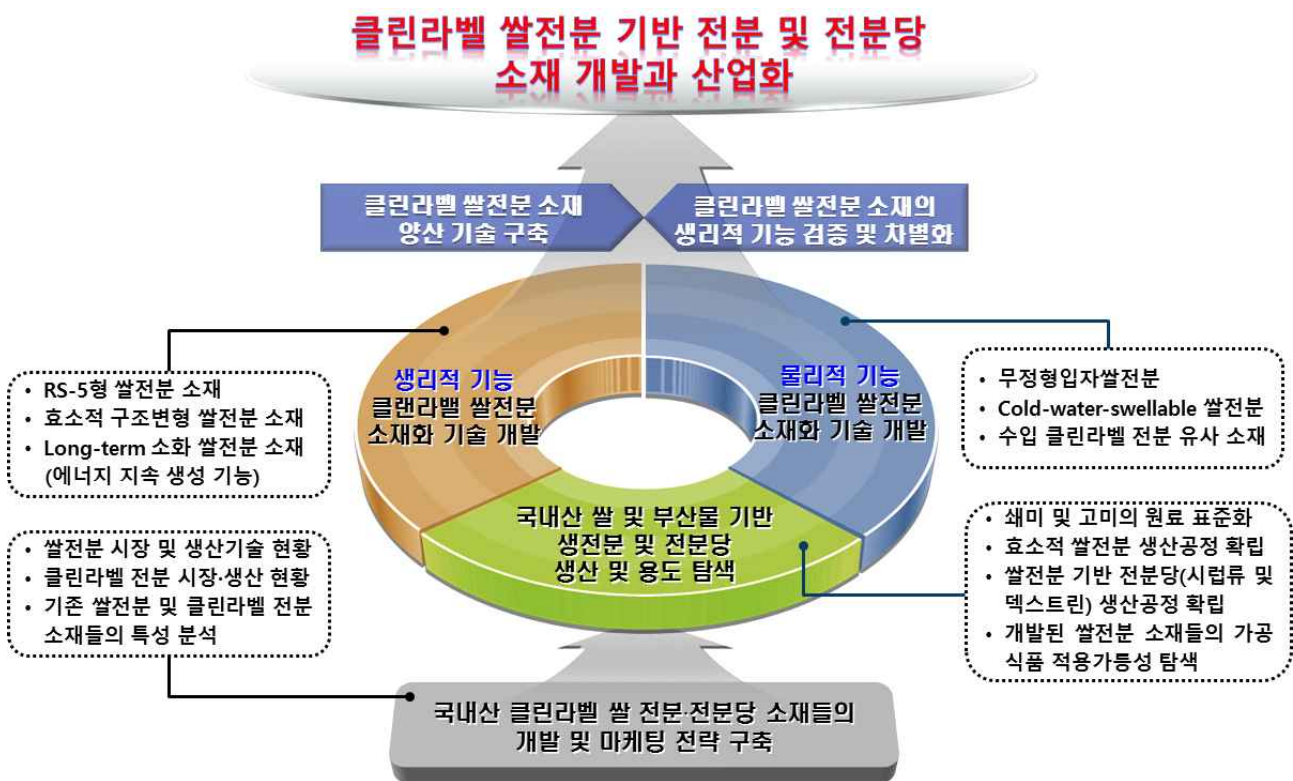


제2절. 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 개요

○ 연구개발 목표 및 전략

- 본 연구개발은 수입전분과 차별화되며 국산 쌀 전분의 고부가가치화를 위해 **쌀전분의 추출 및 변환 시 화학첨가물을 사용하지 않는 전분-전분당 소재화 기술의 개발**을 통해 수입전분을 대체할 수 있으며 **국내산 쌀의 소비 확대에 기여할 수 있는 클린라벨 쌀 전분 및 전분당 소재들과 이들을 적용한 가공식품을 개발하여 산업화**하고자 함.



<세부연구목표 및 연구개발 전략>

○ 연구개발 대상원료

| | | | |
|--------------------------------|---|--|---|
| 클린라벨 쌀 전분 및 전분당 소재 개발을 위한 대상원료 |  |  |  |
| | 정미 | 고미(묵은 쌀) | 설탕(싸라기 쌀) |

○ 연구개발 대상기술의 개요

- 본 연구개발로부터 달성하고자 하는 최종 대상소재(또는 제품)은 “클린라벨(Clean Label)” 쌀전분 및 쌀전분당 소재들임.
- 클린라벨 전분은 “기능성(functional) 생(native) 전분” 으로 정의할 수 있으며, 이를 위해 다음의 조건들을 충족시켜야 함.
 - 1) 적용식품에 농후화(thickening) 및 안정화(stabilizing) 기능을 부여할 수 있어야 하며,
 - 2) 기존 화학적 변성전분들이 보유하는 가공공정에 대한 안정성과 유통기한 유지 기능을 대체할 수 있고,
 - 3) 적용된 가공식품의 품질을 기존과 동등한 수준으로 충족시키며,
 - 4) 가공식품의 원료명을 기존 소비자들이 익히 알고 있는 수준에서 단순히 표기할 수 있고,
 - 5) 화학적 첨가물로서가 아니라 식품원료로 분류될 수 있어야 하며,
 - 6) additive-free, simple, non-GMO, 또는 organic 등으로 표기할 수 있어야 함.

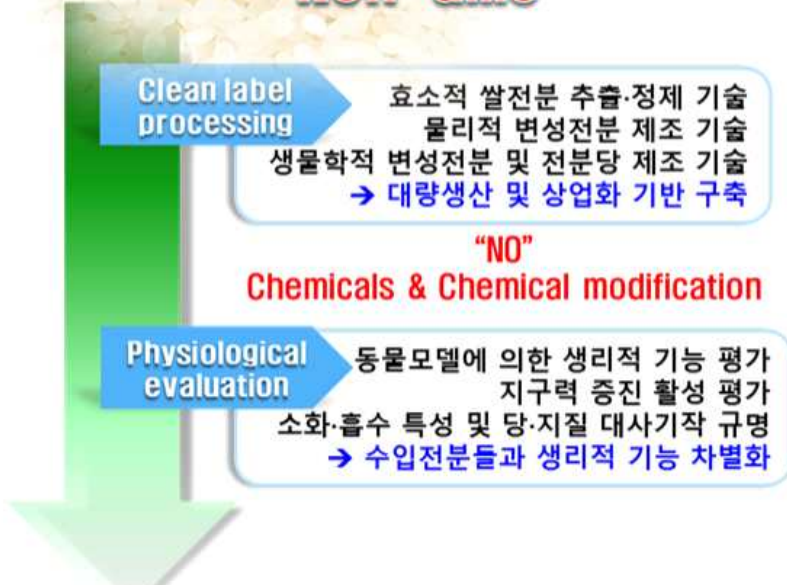


<클린라벨(clean label) 전분 소재의 개념>

- 본 연구개발에서는 유전자변형(GMO) 이슈로부터 자유로운 국내산 쌀 및 부산물(고미와 쉐미)로부터 “클린라벨 전분” 의 정의에 부합하도록 효소적 전분 추출·정제법을 적용하여 쌀 전분을 제조하는 공정 및 양산기술을 구축하여 산업화함.
- 개발된 클린라벨 쌀전분을 활용하여 물리적 및 효소적 전분변형 기술을 적용하여 물리적 기능 강화 쌀전분과 쌀전분당 소재들을 개발하여 제품화함.
- 개발된 클린라벨 쌀전분과 쌀전분당 소재들은 동물모델을 이용하여 소화·흡수 특성 및 지구력 증진 활성 평가를 통해 생리적 기능 강화 클린라벨 전분 및 전분당 소재들을 개발함.

국내산 쌀 및 부산물(고미, 쇠미)

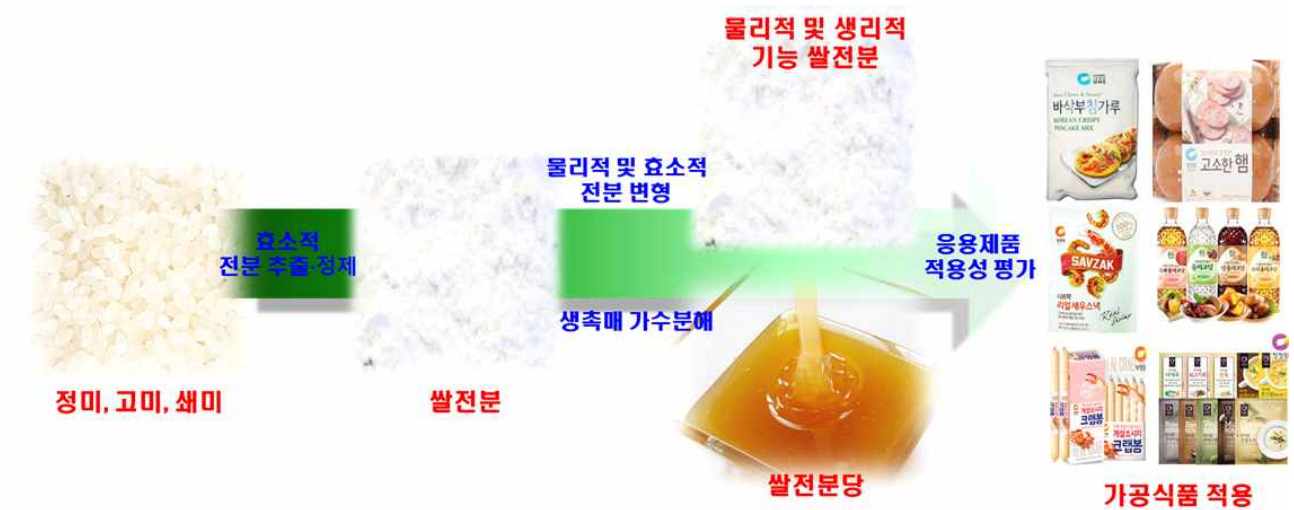
Non-GMO



클린라벨 쌀 전분 및 전분당 소재

<본 연구개발 대상 기술의 개념도>

○ 연구개발 대상의 용도 및 적용 분야



<본 연구개발에 의해 개발될 쌀전분 소재들과 적용 분야>

- 본 연구개발을 통해 쌀(정미, 고미, 쇠미)로부터 생전분, 물리적 및 생리적 기능 강화 쌀전분 소재들, 쌀전분당(시럽, 올리고당, 텍스트린)등의 클린라벨 식품소재들을 개발함.

- 개발된 쌀 기반 클리라벨 식품소재들은 자사의 가공식품들에서 기존 화학적 변성전분 및 수입전분 전분들을 우선적으로 대체하여 클리라벨 가공식품들의 개발에 활용될 것임.

2. 연구개발 대상의 국내·외 현황

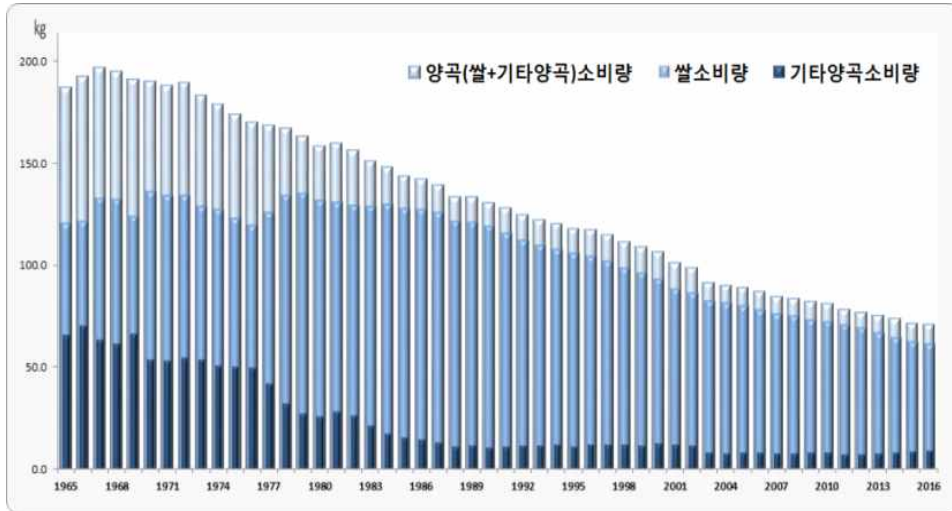
2-1. 국내 기술 수준 및 시장 현황

○ 국내 쌀 및 쌀 가공식품 시장 현황

- 쌀은 중요한 식량자원으로 전 세계에서 밀 다음으로 생산량이 많은 곡물이며, 우리나라에서는 오래 전부터 주식으로 이용되어 왔음. 현재 우리나라는 쌀 생산량에 비해 국민 1인당 쌀 소비량이 1990년 119.6 kg에서 2016년에는 61.9 kg으로 빠른 속도로 감소하여 2015년 이후 전체 쌀 재고량이 160만 톤을 넘게 되자 공급과잉기조 형성으로 쌀 수급 불균형의 문제가 심각함. 무역협정으로 인해 한국은 연간 2만 톤씩 수입쌀이 증가하고 있으며, 따라서 수입쌀 재고량 비축용 창고 비용만 연간 약 200억 소요되는 실정임.



<연도별 벼 재배면적 및 쌀 생산량 추이>



<양곡 및 쌀 소비량 변화 추이>

- 쌀은 탄수화물, 비타민, 미네랄 등 우리 몸에 필요한 영양소를 골고루 함유하고 있고 최근 쌀 생산량 증가와 소비자의 생활 패턴 변화로 쌀의 재고가 크게 늘어나게 되어 쌀의 소비를 다양하게 증가시키려는 노력이 증가하고 있음. 우리나라는 2008년 당시 농림수산물식품부(현 농림축산식품부)가 쌀 가공식품 활성화 방안을 발표했으며, 2012년 5월에는 쌀 가공산업 육성 및 쌀 이용 촉진에 관한 법률을 시행하는 등 정책적으로 쌀 가공식품에 대해 연구를 독려하고 있음.
- 쌀 소비 형태는 전체 쌀 생산량의 90%이상이 주식인 밥으로 소비되고 있으며 가공용품으로는 약 8% 내외로 매우 부족함. 우리나라 쌀 가공품의 총 이용 빈도는 떡(떡국용 흰떡, 떡볶이)이 가장 높아 가공용 쌀의 주 소비처가 되고 있음.



<연간 산업체 쌀 소비량 변화 추이>

- 국내 쌀 가공식품 시장규모는 약 1조 8000억 원 수준으로 전체 식품 매출액의 2%를 차지하고 있음. 쌀 가공식품 시장 중 떡류가 1조 1000억 원 (떡볶이떡 2262억 원, 일반떡 8738억 원)으로 60%를 점유하고 있으며, 다음은 주류가 1870억 원으로 10%, 밥류 1600억 원으로 9%, 죽류(1440억 원)와 면류(1165억 원)가 각각 8%, 6%로 그 뒤를 잇고 있음. 나머지는 쌀가루와 쌀과자 시장이 차지하고 있음. 최근에는 밥류가 1600억 원(무균포장밥 1200억 원, 냉동밥 400억 원), 죽류가 1440억 원(즉석죽 400억 원, 프랜차이즈 죽전문점 1000억 원)으로 시장이 확대되고 있으며, 쌀과자(400억 원)와 쌀가루 (500억 원), 음료(380억 원) 시장이 다양화되는 추세임.

<업종별 쌀 소비량>

| 구 분 | 2014 | | 2015 | | 2016 | | |
|------------------------|---------|-------|---------|-------|---------|-------|-------|
| | 소비량 | 구성비 | 소비량 | 구성비 | 소비량 | 구성비 | 증감률 |
| 사업체부문 쌀 소비량(계) | 534,999 | 100.0 | 575,460 | 100.0 | 658,869 | 100.0 | 14.5 |
| 식료품 제조업(10) | 399,045 | 74.6 | 369,626 | 64.2 | 378,428 | 57.4 | 2.4 |
| 기타 곡물가공품 제조업(10619) | 53,600 | 10.0 | 41,610 | 7.2 | 46,823 | 7.1 | 12.5 |
| 전분제품 및 당류 제조업(10620) | 12,856 | 2.4 | 12,956 | 2.2 | 12,294 | 1.9 | -5.1 |
| 떡류 제조업(10711) | 188,248 | 35.2 | 170,980 | 29.7 | 169,618 | 25.7 | -0.8 |
| 코코아제품 및 과자류 (10713) | 7,074 | 1.3 | 7,194 | 1.3 | 9,033 | 1.4 | 25.6 |
| 면류.마카로니 및 유사식품 (10730) | 9,859 | 1.8 | 11,115 | 1.9 | 9,938 | 1.5 | -10.6 |
| 장류 제조업(10743) | 12,197 | 2.3 | 10,858 | 1.9 | 10,530 | 1.6 | -3.0 |
| 도시락 및 식사용 조리식품 (10798) | 98,369 | 18.4 | 96,411 | 16.8 | 100,247 | 15.2 | 4.0 |
| 음료 제조업(11) | 135,954 | 25.4 | 205,834 | 35.8 | 280,441 | 42.6 | 36.2 |
| 탁주 및 약주 제조업(11111) | 47,259 | 8.8 | 46,403 | 8.1 | 51,592 | 7.8 | 11.2 |
| 주정 제조업(11121) | 78,449 | 14.7 | 155,754 | 27.1 | 222,356 | 33.7 | 42.8 |

* 2011년부터 사업체부문 쌀 소비량조사를 포함하여 양곡소비량조사 실시함

(통계청 2016년 양곡소비량 조사결과)

<국내 전통 쌀 가공식품 시장규모>

| 제품군 | 산업 현황 |
|--------|--|
| ① 떡류 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 가공업체 16,596개소(자영업자 16,417, 법인 179) ○ 쌀사용량 203천톤(자영업자 106, 법인 96) → 전체 50.9% ○ 매출규모 140백억원(자영업자 120백억원, 법인 20백억원) → 전체 42.5% ○ 전통떡은 자영업자, 떡볶이용.떡국용 떡은 법인에서 주로 생산 |
| ② 쌀과자류 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 가공업체 135개소, 쌀사용량 15천톤 → 전체 3.8% ○ 매출규모는 14백억원 → 전체 4.2% ○ 수출 유망품목 |

주 1) 각사 매출액 집계 방식 적용, 2) 떡면류 통계는 (사)한국떡류식품가공협회와 한국쌀가공식품협회 인터뷰 결과를 토대로 가공용 수입쌀과 국산쌀을 사용하는 일반가공업체와 즉석제조업체의 쌀 사용량을 추정 금액
 자료 : 한국쌀가공식품협회, 농림수산물부, 전지공시, 뉴스, 업계종합, 알앤디비즈 응용예측 (2012)

- 국제 곡물가격 파동 등 외부적인 영향을 쉽게 받을 수 있는 우리나라는 국내농산물의 중요성이 다시 부각되며 고기능성, 프리미엄 원료를 개발이 필요시 되었고 다른 원료들을 대체할 수 있는 새로운 기초 원료 산업을 모색에 대한 노력이 절실히 필요하며 수출할 수 있는 제품 제조기술의 개발이 요구되고 있음.
- 이상과 같이 국내에서 쌀은 취반용 이외에 쌀가루의 형태로 주로 생산되어 유통되고 있으며, 쌀가루를 활용한 가공제품들의 개발 및 상업화에 대한 관심이 높은 실정이나, **쌀을 전분원료로 활용하여 쌀전분 및 이를 활용한 전분소재를 개발하여 상업화하려는 시도는 전무한 실정임.**

○ 국내 전분 산업 및 시장 현황

- 국내에서 생산되는 천연전분은 옥수수, 감자, 고구마, 밀로부터 생산되며 2011년 생산량은 0.4백만 톤이고 약 89%가 국내에서 소비되고 있음(광업·제조업동향조사 보고서, 통계청,

2012). 그러나 국내에서 생산되는 천연전분의 대부분은 옥수수로부터 생산되며 옥수수는 전량 미국과 중국 등 해외에서 수입되어 국내 가공공장에서 전분으로 제조되는 실정임. 국내에서 생산되는 전분 및 전분가공소재들의 전체 생산량의 약 90% 이상을 옥수수전분이 차지함(2017 S사 시장조사자료).

<국내 전분 생산 현황(2012~2016)>

(단위 : 톤)

| 년도 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 옥수수전분 | 460,000 | 446,000 | 486,000 | 515,000 | 503,000 |
| 기타(소맥, 감자, 고구마, 타피오카) | 47,000 | 47,000 | 45,000 | 42,000 | 22,000 |
| 합계 | 507,000 | 493,000 | 531,000 | 557,000 | 525,000 |

- 국내에서 식품용 일반전분의 수입량은 10만 톤 이상이며, 옥수수전분 이외에 주로 옥수수전분이며, 식품용으로는 감자전분과 소맥전분의 수입량이 꾸준히 증가하고 있음. 또한 최근 동남아시아 지역에서 생산되어 전량 수입되는 카사바(타피오카)전분의 수입이 증가하고 있음.

<국내 일반전분 수입현황>

(단위 : 톤)

| 년도 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|--------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 소맥전분 | 114 | 326 | 814 | 2919 | 10,004 |
| 옥수수전분 | 59(식품) 2,652(공업) | 57(식품) 3,384(공업) | 119(식품) 2,787(공업) | 121(식품) 1,271(공업) | 196(식품) 9,140(공업) |
| 감자전분 | 49,830 | 53,263 | 55,037 | 65,172 | 74,210 |
| 고구마전분 | 29,218 | 24,550 | 26,711 | 29,566 | 25,677 |
| 타피오카전분 | 17(식품) 44,602(공업) | 3(식품) 30,832(공업) | 2,006(식품) 26,401(공업) | 978(식품) 25,626(공업) | 1,768(식품) 27,882(공업) |
| 기타전분 | 932 | 1,109 | 1,041 | 1,166 | 945 |
| 합계 | 127,424 식품용 80,080 공업용 47,344 | 113,524 식품용 79,308 공업용 34,216 | 114,916 식품용 85,728 공업용 29,188 | 126,819 식품용 99,922 공업용 26,897 | 149,822 식품용 112,800 공업용 37,022 |

- 국내 생산 식품용 변성전분들은 초산전분, 아세틸아디핀산이전분, 산화전분, 인산이전분, 옥테닐호박산나트륨전분들이 있으며 이들의 생산량은 2011년 1.2만톤이며 이들 중 초산전분과 산화전분의 일부만이 수출되었음(2.4백만 USD)(식품 및 식품첨가물생산실적, 식품의약품안전처, 2013).
- 그러나 국내 식품가공(소재)업체들에 의해 수입되는 변성전분들은 아세틸아디핀산이전분, 인산이전분, 히드록시프로필인산이전분, 히드록시프로필전분, 산화전분, 초산전분, 옥테닐호박산나트륨전분들로 국내 생산 변성전분 품목보다 다양하였으며 2016년 수입량은 약 10.2만

톤이며 국내 생산량보다 높은 수준으로 국내에서 변성전분은 수입의존품목으로 분류되고 있는 것이 현실임(2017 S사 시장조사자료).

〈변성전분 수입현황〉

(단위 : 톤)

| 년도 | | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 |
|--------------|----|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 에테르/ 에스테르 | 식품 | 44,732 | 45,525 | 50,122 | 57,205 | 65,939 |
| | 공업 | 15,116 | 17,116 | 16,425 | 18,297 | 13,930 |
| 기타 변성전분 | 식품 | 2,246 | 2,793 | 4,014 | 3,818 | 4,162 |
| | 공업 | 24,663 | 31,190 | 16,319 | 7,553 | 9,736 |
| 알파전분 | 식품 | 1,821 | 1,881 | 2,054 | 2,499 | 2,608 |
| | 공업 | 3,272 | 2,889 | 4,875 | 6,020 | 6,534 |
| 합계 | | 91,850 | 101,394 | 93,809 | 95,392 | 102,909 |
| | | 식품용 48,799 공업용 43,051 | 식품용 50,199 공업용 51,195 | 식품용 56,190 공업용 37,619 | 식품용 63,522 공업용 31,870 | 식품용 72,709 공업용 30,200 |

- 국내 전분 산업 및 시장 현황을 조사에 기초하면, 본 연구개발의 대상 소재인 쌀전분은 국내에서 전혀 생산되지 않고 있으며, 생쌀전분 및 화학적 변성 쌀전분 소재들도 국외로부터 전혀 수입되지 않고 있음. 따라서 국내의 쌀전분 및 쌀전분 기반 변성전분들의 생산을 통한 산업화는 국내 전분 시장의 블루오션(Blue Ocean)일 것임.

○ 국내 쌀전분 관련 기술현황

- 쌀 소비촉진을 위한 대상은 쌀 곡립 및 쌀가루로 맞추어져 있으며 쌀전분의 활용에 관련된 보고는 많지 않은 실정임. 따라서 쌀에 대한 소비촉진을 위해서는 쌀전분 제조 및 쌀전분을 활용한 가공식품의 개발의 필요성도 증가되고 있음.
- 타 전분의 변성기술에 관해서는 국내외적으로 많이 연구개발 되어 있으나 쌀전분에 관해서는 상대적으로 연구가 충분하게 이루어지지 않았으며 국내에서는 아직 쌀전분을 소재로 한 변성전분의 제조와 응용에 관한 연구가 체계적으로 확립되어있지 못한 실정이며 클린라벨에 대한 연구는 전무한 실정임.
- 국내 전분 및 전분당 산업은 옥수수가루, 옥수수 전분, 변성전분, 전분당류를 포함한 당알콜류 등을 생산하는 쪽으로 발전해 오고 있음. 현재 이들 제품의 주원료인 옥수수만으로도 연평균 약 220만 톤의 제품을 생산하고 매출액은 약 7,800억 원으로 음료, 제빵, 제과, 면 등의 식품산업 기초 소재로 생산, 판매가 활발하게 이루어지고 있음.
- 전분은 종류마다 각기 다른 기능성을 가지며 각 전분은 각자의 고유한 성질을 나타냄. 상기 기술한 바와 같이 우리나라 전분 산업에서 가장 널리 쓰이는 것은 옥수수로써 옥수수전분 원료의 기본이 되며 어떤 지역에서는 타피오카, 고구마, 감자 등이 전분원료의 주재료로 사용될 수 있지만 세계적으로 생산량이 풍부하고 가공적성이 우수한 옥수수를 가장 많이 사용하고 있음.
- 하지만 환율 및 원곡에 대한 수입 의존도로 인한 외부환경 변화를 제어하기 힘든 점을 감

안하고, 감소 일로에 있는 쌀 사용량의 증대 방안을 모색하여 그 이용 분야를 확대시키고자 하는 노력으로 고기능성, 프리미엄 제품에 적용 가능한 쌀전분을 식품용 소재로 적용하려는 연구가 절실히 필요한 시점인 것으로 파악됨.

- 쌀 전분의 일반 구성성분은 단순하나 결합방식이 다양하여 화학적 구조분석이 용이하지 않아 연구개발이 지연되어 왔음. 그러나 최근에 전분의 구조 분석기술이 발전되고 전분 분해 및 합성 효소 연구가 활발해져 쌀 전분 분야의 학문적 발전이 가속화 되면서 쌀에서 추출한 쌀 전분의 식품 소재로서의 이용 가능성 또한 높아지고 있음.
- 따라서 쌀전분의 산업적 이용가치를 높이기 위해서는 안정된 원료로써 공급이 가능하도록 하는 쌀전분 대량생산 공정의 개발이 시급한 상황임. 또한 타 곡물 유래 전분에 비해 부족한 가공적성을 개선하기 위한 기술개발 연구 및 쌀 변성 전분 개발 연구 역시 시급한 실정임.

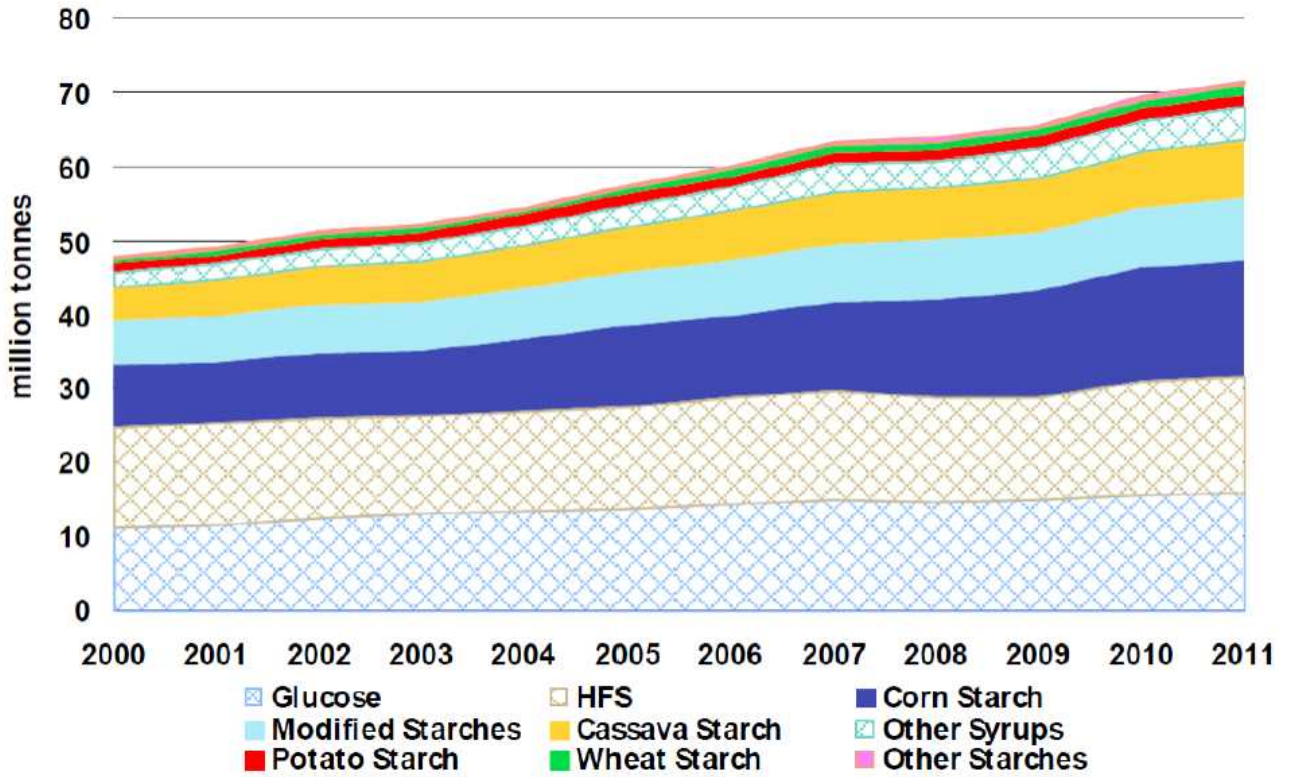
2-2. 국외 기술 수준 및 시장 현황

○ 국외 쌀 및 쌀 가공식품 시장 현황

- 전 세계적 추세와 더불어 일본에서의 쌀 소비량도 지속적으로 감소되고 있으나, 일본의 전체 쌀 생산량의 약 15%가 가공용으로 소비되고 있어 ‘주식용쌀’ 과 별도로 ‘가공용 쌀 시장’ 이 형성되어 쌀 가공 산업이 활성화 되어 있음.
- 최근 외국에서도 건강에 대한 관심이 높아지면서 식품 시장에 쌀로 만든 제품들이 인기를 모으게 됨. 쌀로 만든 파스타, 스파게티, 쌀 음료 등이 있으며 유럽과 미주에서도 태국, 중국, 베트남 음식 등 아시아 식문화가 도입되면서 더 이상 밀로 만든 음식보다도 쌀로 만든 제품들이 등장하여 시장 점유율을 높이고 있음.

○ 전 세계적인 전분 산업 현황

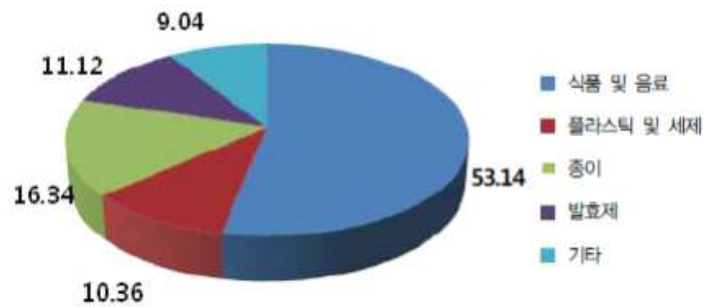
- 천연전분과 변성전분을 포함하는 전분소재의 연평균 전 세계 생산량은 약 7천만톤이며, 식품용 및 비식품용 전분소재의 전 세계 사용량은 2012년 기준 약 7.3천만톤으로 연평균 3.44%의 성장률을 보여 2018년에는 8.9천만톤이 소비될 것으로 전망된다(Starch: A Global Strategic Business Report, 2012). 전 세계 전분기반 식품소재 생산량 중 약 50%가량이 전분 형태로 가공되고 있음.



(World Tapioca Conference 2011 by Martin Todd)

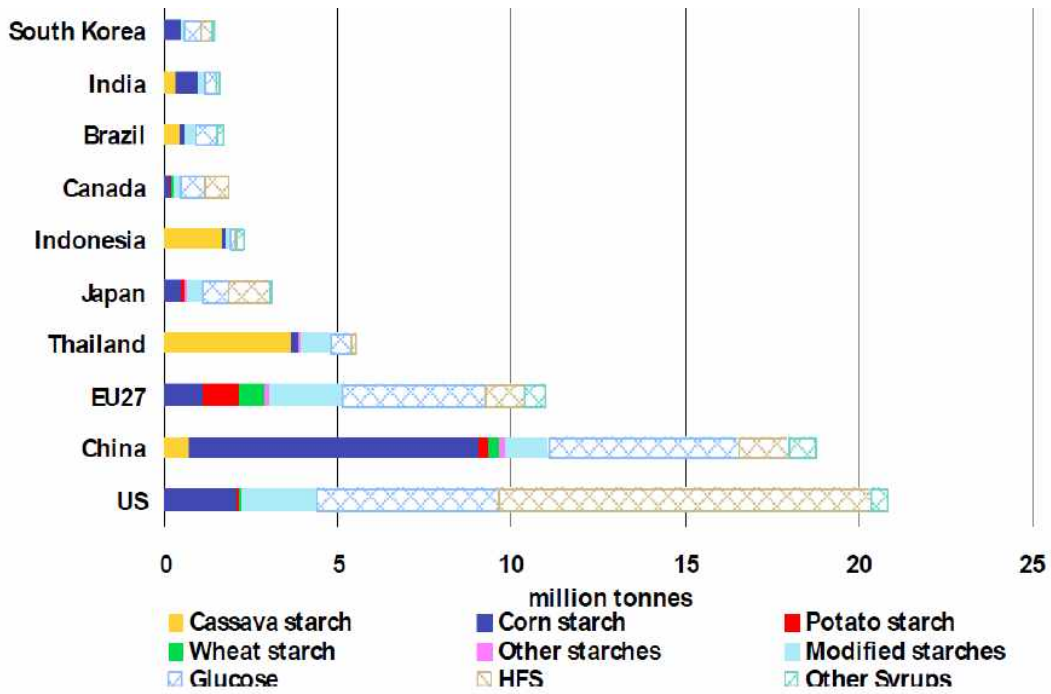
<전 세계 전분기반 식품원료 생산 현황>

- 전분소재(천연전분과 변성전분)의 용도별 사용비중은 식품 및 음료가 53.1%로 가장 높은 비중을 차지하고 있으며 다음으로 플라스틱 및 세제, 제지, 발효제 순으로 사용되고 있음.



<전분소재의 용도별 사용비중(%)>

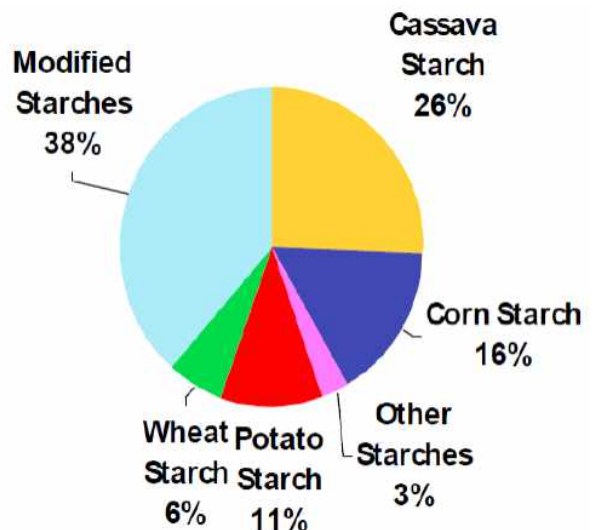
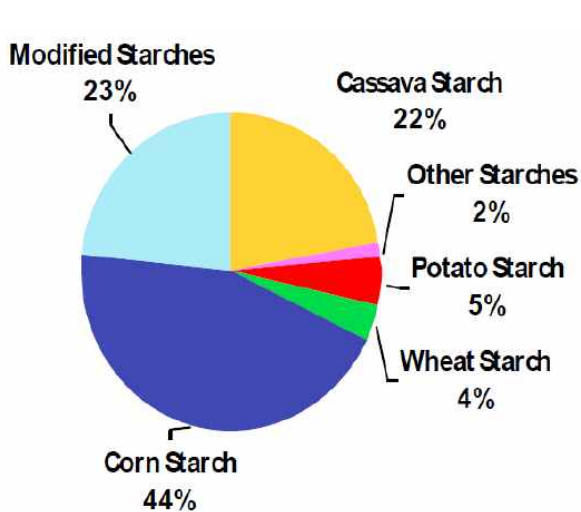
- 반면에 지역을 불문하고 천연전분보다 변성전분 소비량의 연평균 증가율은 유의적으로 높으며, 특히 한국이 포함된 아시아태평양 지역의 변성전분 소비량에 대한 연평균 증가율은 5.4%로 전 세계 변성전분 소비량의 연평균 증가율 3.5%보다 높은 수준을 보임. 또한 국가별 전분원료에 따른 주생산품이 다름.



(World Tapioca Conference 2011 by Martin Todd)

<세계 10대 전분 및 전분당 생산국의 전분생산 비율>

- 전 세계 전분소재들의 생산량은 옥수수전분, 변성전분, 카사바전분 감자전분, 소맥전분, 기타전분(쌀전분 포함)의 순으로 높은 비중을 차지하고 있으며, 전분소재들의 교역량은 변성전분, 카사바전분전분, 옥수수전분, 감자전분, 소맥전분 등의 순서로 높음.
- 그러나 쌀전분은 해외 전분시장에 있어서도 큰 비중을 차지하지 못하고 있으며, 이는 쌀전분 및 관련 소재들의 개발과 산업화를 통해 전 세계 쌀전분 산업을 선점할 수 있음을 반증하고 있음.



<전분형태에 따른 전 세계 전분 생산 비율>

<전분형태에 따른 전 세계 전분 교역 비율>

- 한편 세계 변성전분 시장 규모는 2015년 기준 10조원에 육박하고 생산량은 총 14백만 톤으로 추정하고 있음. 적용 분야는 식품 및 음료 시장이 1위이고 화장품 및 제지 등 산업용 분야가 2위임. 기능적으로 조직감 및 질감 향상, 품질 향상 기능으로 수요가 지속적으로 증가할 전망이다.

〈변성전분 및 Clean label 전분 판매액 동향〉

| 년도 | 변성전분 | | Clean label 전분 | |
|------|-------|--------|----------------|-------|
| | 국내 | 글로벌 | 국내 | 글로벌 |
| 2015 | 1,000 | 63,000 | - | 2,500 |
| 2022 | 2,000 | 80,000 | 100 | 8,000 |

*출처 : Clean Label Starched(SK Patil & Associates, Inc., 2014)(단위 : 억 원)

- 클린라벨(Clean Label) 시장 규모는 2017년 기준 2,800억 원이며 2022년에는 8,000억 원(추정) 규모로 성장가능성이 높은 시장임. 따라서 클린라벨 전분 소재의 개발 및 산업화가 시급한 실정임.

○ 국외 클린라벨 전분 및 쌀전분 기술현황

- 변성전분은 식품 분야에서 지난 10년 간 유가공, 육가공, 제과, 음료 등 다양한 가공식품들이 지속적으로 발달되어 왔음. 유럽과 미국에서 e-number (식품첨가물) 회피 경향 확산과 더불어 natural 트렌드가 지속될 전망이다.
- 따라서 클린라벨(Clean Label) 전분 개발 및 기술 개발이 꾸준히 진행되고 있음. 현재 식품 산업에 활발하게 사용하고 있는 전분 중 일부가 타피오카 전분과 같은 타 전분으로 대체된 사례에서와 같이 쌀전분 개발 연구를 통해 새로운 소재로서의 타당성이 확보된다면 그 경제적, 사회적, 문화적 효과는 매우 클 것으로 예상됨.
- 본 연구개발의 대상인 쌀전분 및 관련 쌀전분 소재들은 주로 미국, 독일, 태국, 중국의 전분 생산업체에서 전 세계 쌀전분 공급량을 충당하고 있는 실정임.

<쌀 전분 주요 생산업체 현황>

(단위 : \$/톤)

| 구분 | 2012년 | 2013년 | 2014년 | 2015년 | 2016년 | CAGR | M/S |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|------|-------|
| Ingredion | 12,050 | 12,610 | 13,190 | 14,120 | 14,710 | 7.0% | 59.8% |
| BENEO | 4,000 | 4,140 | 4,380 | 4,210 | 4,430 | 2.6% | 18.0% |
| Thai Flour | 1,990 | 1,910 | 2,090 | 2,010 | 2,100 | 2.6% | 8.5% |
| Golden Agriculture | 1,000 | 1,030 | 1,050 | 1,060 | 1,060 | 0.4% | 4.3% |
| Anhui Lianhe | 770 | 780 | 840 | 820 | 850 | 2.0% | 3.5% |
| Bangkok Starch | 470 | 480 | 470 | 490 | 530 | 2.45 | 2.2% |
| 기타 | 380 | 420 | 330 | 900 | 910 | 5.4% | 3.7% |
| 합계 | 20,660 | 21,370 | 22,350 | 23,610 | 24,590 | 5.1% | |

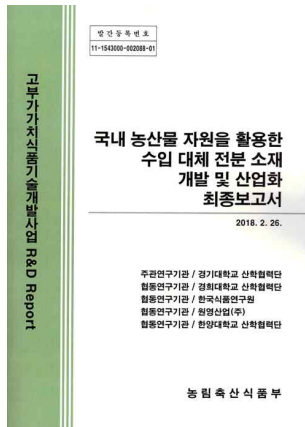
<쌀전분 제품 현황 및 표준화 현황>

| 제조사 | 제품명 | 전분 | 조단백 | 수분 | 조지방 | 회분 | pH | 백도 | 기타 |
|--|-----------------------------|-----------|-------------|-----------|------------|------------|---------|------------------|--------------------------------|
| Penford (Ingredion) (미국) | Penpure 37 | 97% 이상 | | 14% 이하 | | | 5.5-7.5 | 90% 이상 | - |
| BENEO (독일) | REMY B7 | 97% 이상 | 1.0% 이하 | 14% 이하 | 0.1% 이하 | 0.6% 이하 | 6.0-7.5 | - | - |
| | Remyline XS-B | 97% 이상 | 0.55% 이하 | 14% 이하 | 0.1% 이하 | 1.0% 이하 | 6.0-7.5 | - | Waxy rice |
| KREMER (독일) | Rice starch | 97% 이상 | 1.0% 이하 | 14% 이하 | 0.1% 이하 | 1.0% 이하 | 5.5-7.5 | - | - |
| Bangkok Starch (태국) | Rice starch | 97% 이상 | 0.35% 이하 | 14% 이하 | 0.2% 이하 | 0.5% 이하 | 5.5-7.5 | - | Peak Visc.(8 %) 500BU |
| Dynasty Food Products (태국) | Rice starch | 97% 이상 | 0.75% 이하 | 14% 이하 | - | 0.5% 이하 | 5.0-7.0 | L값 97.0 이상 | SO2 10mg/ kg/ds |
| | Glutinous Rice starch | 97% 이상 | 0.75% 이하 | 14% 이하 | - | 0.5% 이하 | 5.0-7.0 | L값 97.0 이상 | SO2 10mg/ kg/ds |
| Golden Harvest Agriculture (중국) | Gabiosta | 97% 이상 | 0.5% 이하 | 14% 이하 | 0.2% 이하 | 0.6% 이하 | 6.0-7.5 | 90% 이상 | SO2 10mg/ kg/ds |

3. 연구개발과 관련된 선행연구결과

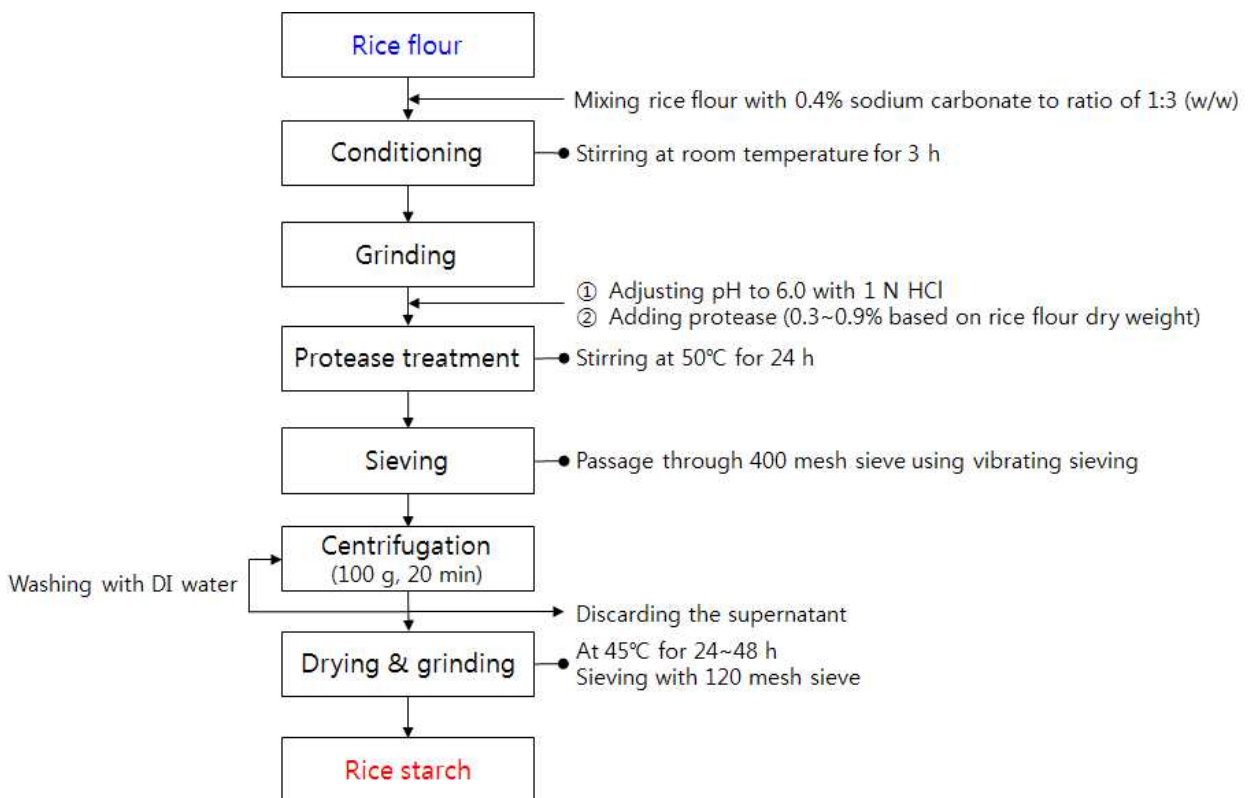
○ 쌀 및 쇄미로부터 효소적 전분 추출·정제법 구축

- 기 수행된 농림축산식품부의 고부가가치식품기술개발 사업(국내산 농산물 자원을 활용한 수입 대체 전분 소재 개발 및 산업화; 2014년 11월 28일~2017년 11월 27일)으로부터 쌀 및 쉐미에서 생촉매를 활용한 쌀전분의 추출·정제법을 구축하였음.



<기 수행된 고부가가치식품기술개발사업 최종보고서>

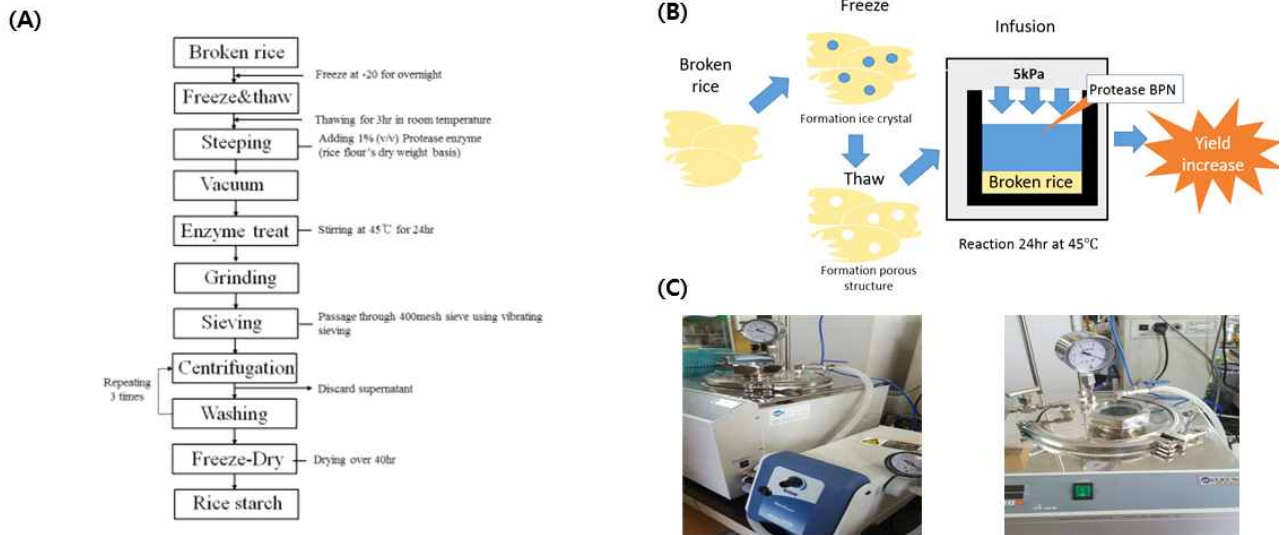
- 쌀가루로부터 식품첨가물등급의 단백질분해효소를 이용한 쌀전분 추출공정 확립
 - 쌀가루 건조중량 대비 74.7~78.7%의 쌀전분 생산수율을 얻음
 - 쌀전분의 단백질 함량은 1.0~1.4%의 범위로 상업적 쌀전분과 유의성 없음.



<쌀가루로부터 쌀전분 생산을 위한 효소적 전분 추출·정제 공정>

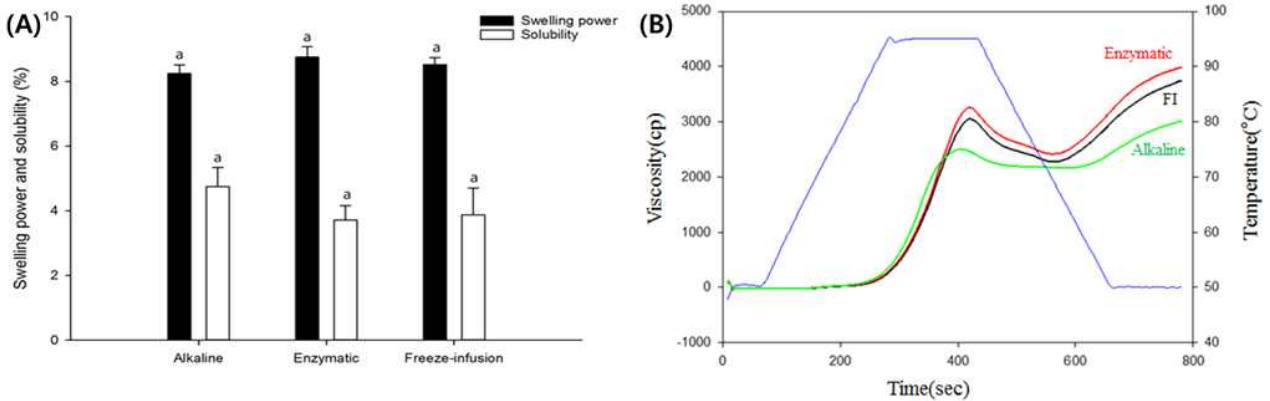
- 쌀 도정 부산물인 쉐미(싸라기)로부터 가압효소침투법에 의한 쌀전분 추출·정제법을 구축하고 이를 이용하여 생산된 쌀전분의 물리화학적 특성 분석을 통해 쌀전분의 상업화 가능성

을 확보함.



<가압효소침투법에 의한 쌀전분 제조 공정(A), 이론적 근거(B) 및 처리장치(C)>

- 알칼리침지법(기존 쌀전분 생산방법), 효소적 추출·정제법, 가압효소침투법에 의한 쇄미로부터 쌀전분의 생산수율은 각각 66.8%, 61.7%, 69.3%이었으며, 가압효소침투법이 가장 높은 생산수율을 나타냄.
- 가압효소침투법에 적합한 식품첨가물등급의 단백질분해효소는 Prozyme BPN이 적합한 것으로 결정됨.



<알칼리침지법, 효소법, 가압효소침투법에 의한 쌀전분들의 용해도/팽윤력 및 페이스팅 특성>

- 알칼리침지법(기존 쌀전분 생산방법), 효소적 추출·정제법, 가압효소침투법에 의한 쇄미로부터 쌀전분의 용해도와 팽윤력은 유의적인 차이를 보이지 않음
- 페이스팅 특성은 효소법과 가압효소침투법에 의한 쌀전분이 알칼리침지법에 의한 것보다 높은 수준을 나타내었음.

○ 탄수화물 다당체의 소화·흡수 특성 및 관련 당/지질 대사 기작 규명과 관련된 선행 연구

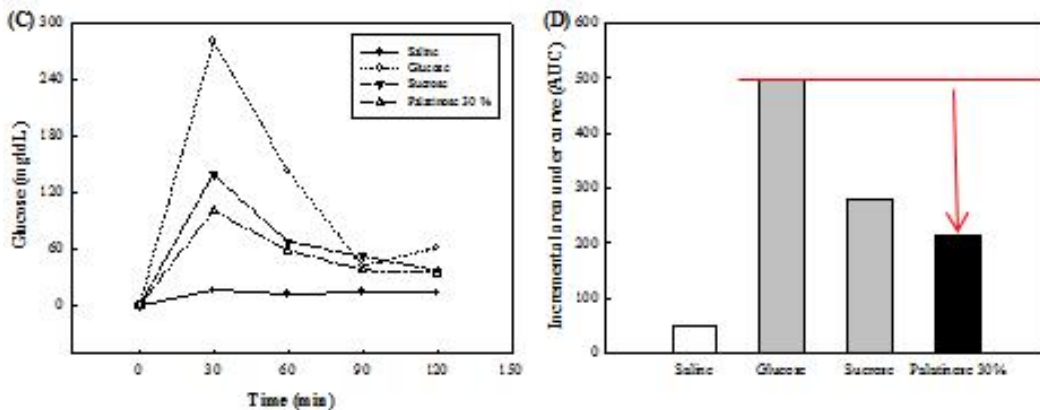
- 협동 기관의 공동연구원인 경기대의 신광순 교수는 약 20여년간 각종 천연물 (인삼잎, 토란, 당귀 등 천연물 자원, 감잎, 녹차, 미강, 현미발효물 등 농산 부산물, 포도주, 감식초, 탁주박 등 전통발효식품, 김치 발효균 등 전통발효 미생물)을 대상으로 생리활성 다당체를 분리, 정제하고 제반 화학특성 및 활성 mechanism을 구명해 왔으며, 이들 활성 다당의 구조분석을 행하여 구조-활성의 상관관계를 밝히는데 있어 다수의 연구 경험을 가지고 있음. 또한 이를 통한 제품화를 꾸준히 진행해오고 있음. 특히 기능성 탄수화물 분야 중 지소화성 기능성 당류 및 면역활성 다당에 관한 연구가 주 연구분야로 특화되어 있음.
- 따라서 수입전분을 대체하기 위해 본 과제에서 생산한 쌀전분의 소화, 흡수특성을 평가하기 위한 동물실험에 있어 과학적이고 단계적인 다양한 접근법과 노하우를 축적하고 있음.

- 상기 연구결과를 바탕으로

- 1) 특허 : “면역 증강 활성 및 항종양 활성이 있는 감잎 유래 다당 분획물 및 이의 제조방법” (대한민국, 등록번호 10-1468015, 2014.11.26) 등 총 25건의 지적재산 등록
- 2) 논문 : Structure elucidation of an immunostimulatory arabinoxylan-type polysaccharide prepared from young barley leaves (*Hordeum vulgare* L.), Carbohydrate Polymers. 157, 282-293, 2017 등 총 120여건의 학술논문 게재
- 3) 국내외 학술발표 : 약 150여건

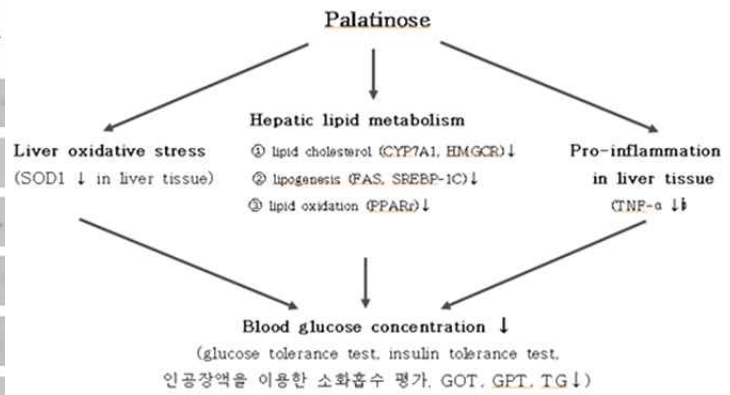
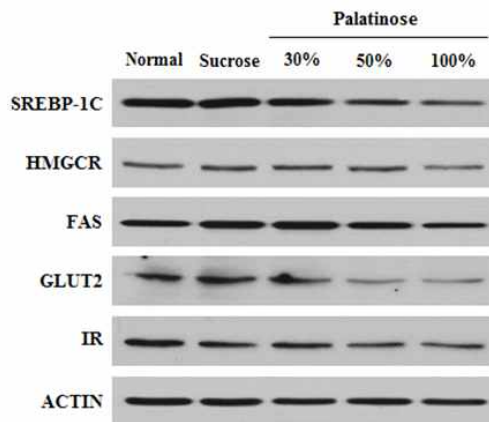
- 지소화성 대체당 palatinose의 기능성 분석

- 본 기능성 당 연구는 2015-2017년까지 산업통상자원부 연구과제 “생물전환법을 활용한 대체당 대량생산 및 사업화”의 결과로 수행된 내용으로 대표적 지소화성 대체당인 palatinose를 생물전환법에 의해 생산하고 이들의 혈당에 미치는 효과, 소화 흡수 특성, 체내 당대사 및 지질대사에 미치는 효과를 동물실험에 의해 증명한 내용임.



<Palatinose 투여에 따른 혈당 및 혈중지질 변화>

- 본 연구에서는 지소화성 당 palatinose이 경구투여시 당부하검사(OGTT), 소화, 흡수 평가, 실험식이후의 당/지질 대사에 미치는 효과를 식이효율, 혈당, 관련 장기의 무게 변화, 혈청 생화학적 변화 및 지방분화 및 인슐린 신호전달 관련 biomarker 분석을 통해 확인한 결과, slow caloriw 물질로써 유효한 활성을 보임을 증명



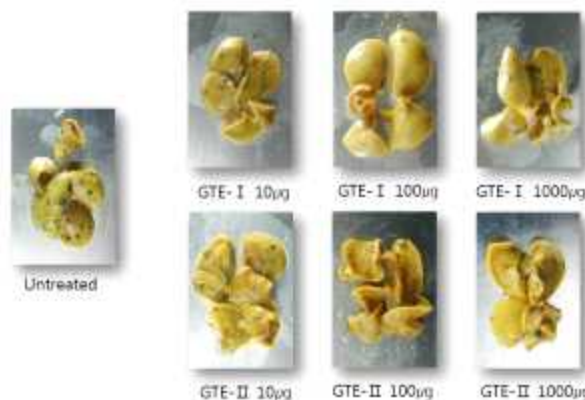
〈Palatinose의 투여가 혈당 및 당/지질 대사에 미치는 효과〉

■ 녹차유래 면역활성 다당류

- 본 면역활성다당은 2010-2012년까지 IPET 지원의 연구과제 “녹차 등외품 또는 부산물을 이용한 기능성 식품 및 코스메슈티컬 소재 개발”의 결과로 개발된 소재로 국내 특허 등록을 완료하고 미국 특허등록 완료



- 녹차의 등외품 및 부산물을 이용, 이로부터 효소처리에 의해 면역활성이 우수한 다당체를 분리 하고 면역 활성을 측정한 결과, 강력한 항보체 활성 대식세포 자극 활성 및 자연치사 세포 활성을 나타냄을 규명하였으며 생체내에서 면역 활성에 의해 항전이 활성을 보이는 고활성 다당 소재로 개발되었음. 아래 제시한 그림은 녹차유래 면역활성 다당의 항암 항전이 효과를 도식화한 내용임

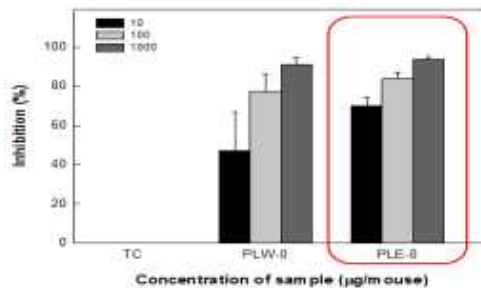
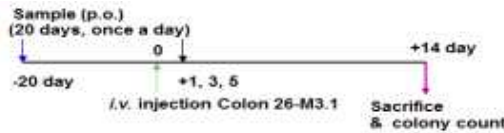


〈녹차 유래 다당의 암전이 억제 활성〉

■ 감잎 유래 면역활성 다당류

- 본 감잎 유래 활성 다당은 2011-2013년까지 미래창조부 지원으로 한국식품연구원과 공동 연구한 과제 “농산부산물(귤피, 감잎)로부터 면역활성다당의 분리, 소재화 및 활성 다당의 구조 규명”의 결과로 개발된 소재로 2건의 국내 특허 등록되었으며 현재 중국과 미국에 특허 출원 중의 소재임.

| | | | |
|--|-------------------------------------|----------------------------------|------------------|
| (19) 대한민국특허청(KR) | (46) 공보일자 | 2014년09월13일 | |
| (12) 등록특허공보(B1) | (11) 등록번호 | 10-1373263 | |
| | (34) 등록일자 | 2014년09월09일 | |
| (11) 국제특허분류(Int. Cl.) | (71) 특허권자 | 한국식품연구원 | |
| A61K 35/79 (2006.01), A61K 35/793 (2006.01), A61K 35/798 (2006.01), A61P 35/00 (2006.01) | (72) 발명자 | 홍기철, 김남희, 문장규, 양달환, 박희정, 김기복, 황승 | |
| (21) 출원번호 | 10-2012-0142590 | (22) 출원일자 | 2012년12월07일 |
| (31) 우선특허 | 2012년12월07일 | (32) 국제특허 | 10-2013-0179296 |
| (41) 공개일자 | 2013년09월27일 | (33) 국제특허 | 2013년09월27일 |
| (36) 우선특허명 | 102013027908, 2011년12월29일, 대한민국(10) | (43) 실용신안 | 102013004692, 11 |
| (43) 실용신안 | 2014년02월20일, 대한민국(10) | (74) 대리인 | 지혜순, 김재민 |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) | (71) 특허권자 | 한국식품연구원 | |
| A61K 35/79 (2006.01), A61K 35/793 (2006.01), A61K 35/798 (2006.01), A61P 35/00 (2006.01) | (72) 발명자 | 홍기철, 김남희, 문장규, 양달환, 박희정, 김기복, 황승 | |
| (21) 출원번호 | 10-2012-0142590 | (22) 출원일자 | 2012년12월07일 |
| (31) 우선특허 | 2012년12월07일 | (32) 국제특허 | 10-2013-0179296 |
| (41) 공개일자 | 2013년09월27일 | (33) 국제특허 | 2013년09월27일 |
| (36) 우선특허명 | 102013027908, 2011년12월29일, 대한민국(10) | (43) 실용신안 | 102013004692, 11 |
| (43) 실용신안 | 2014년02월20일, 대한민국(10) | (74) 대리인 | 지혜순, 김재민 |



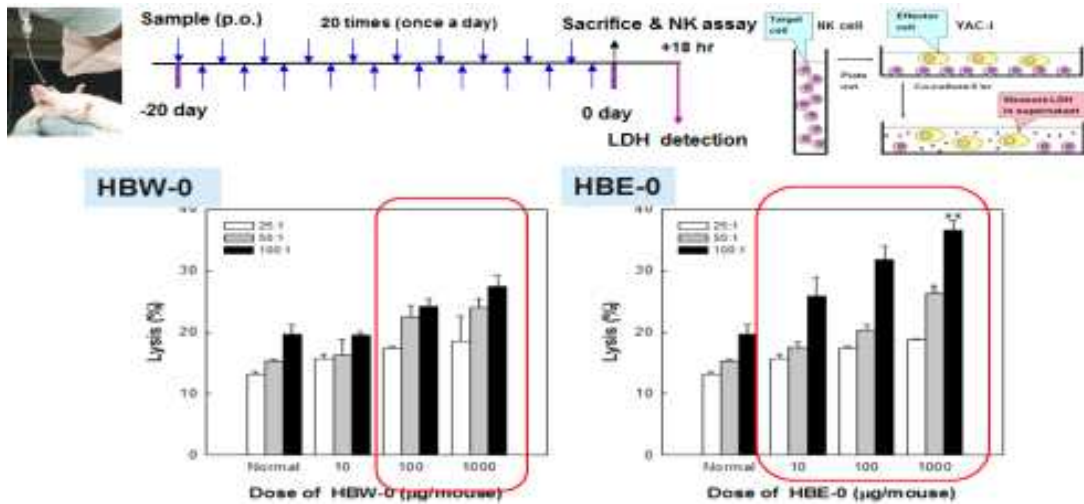
<감잎유래 추출물(PLW-0)와 조다당(PLE-0)의 자연살해세포 활성화능 측정>

■ 한라봉 유래 면역활성 다당류

- 2011-2014년까지 IPET 지원하에 수행된 연구과제 “제주산 한라봉 및 천혜향 가공부산물로부터 면역활성이 우수한 다당체의 분리 및 소재화”로 도출된 소재로써 과거 활용없이 폐기되어 왔던 한라봉의 껍질에서 면역활성 다당을 분리 소재화한 사례임.

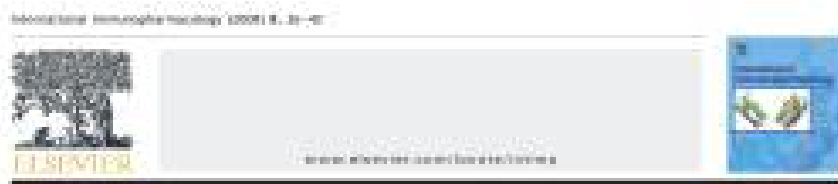


- 강력한 면역활성이 확인된 한라봉 껍질의 효소처리 조다당 HBE-0는 100 $\mu\text{g}/\text{mouse}$ 의 저용량 정맥투여에서도 높은 중앙전이 억제효과를 보였으며, 이 활성화는 NK 세포 및 macrophage의 활성화에 의해 유도되었음을 추가적으로 확인함.
- HBE-0를 20일간 1일 1회 경구투여한 결과, 농도의존적으로 높은 NK 세포 활성화를 보인 우수한 면역증진 소재로 활용가능함.



<한라봉 과피 유래 추출물(HBW-0)와 조다당(HBE-0)의 자연살해세포 활성화능 측정>

- 효모 분해물 유래 β -glucan의 면역활성
 - 아래에 제시한 바와 같이 효모 유래 β -glucan의 면역 활성화 및 항암 활성화 규명 등 다수의 연구 관련 실적을 보유하고 있음.



Anti-tumor metastatic activity of β -glucan purified from mutated *Saccharomyces cerevisiae*

Taek Joon Yoon^{a,b}, Taek Joong Kim^{a,c}, Hwa Lee^a, Kwang Soon Shin^d, Yeo Pys Yun^e, Won Keok Moon^a, Dong Woo Kim^a, Kwang Ho Lee^{a,*}

○ 고압처리를 활용한 전분의 변성 관련 연구

- 제2협동기관은 고압처리를 활용한 전분의 변성 기술을 융합하여 기존 변성전분 제조공정에 비해 시간 및 노동 절약형 전분변성반응 공정을 구축하였음.
- 개발된 고압 비열변성반응은 전분에 대한 기존의 변성반응에 비해 반응시간을 75~98%까지 단축시켰으며 반응폐수의 발생을 최소화할 수 있었음.
- 또한 고압처리에 의한 무정형입자전분 제조 방법을 개발하고 이들의 특성을 연구하였음.

Characterization of Acetylated Corn Starch Prepared under Ultrahigh Pressure (UHP)

Hyun-Seok Kim,¹ Hyun-Shik Choi,² Byung-Yong Kim,² and Moo-Yeol Baik^{1*}

¹Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Seoul, S. Korea; ²Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do, Republic of Korea

Online Review in Food Science and Biotechnology 10/10/16 (2016)
Copyright © Taylor and Francis Group, LLC
ISSN: 1532-0454 print/ISSN 1532-1036 online
DOI: 10.1080/15320454.2016.1188888

Application of Ultra High Pressure (UHP) in Starch Chemistry

HYUN-SEOK KIM,¹ BYUNG-YONG KIM,² and MOO-YEOL BAIK¹

¹Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University, Andong, Korea; ²Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, Republic of Korea

790 DOI: 10.1002/star.201500002 Starch/Stärke 2015, 47, 790–801

RESEARCH ARTICLE

Efficiency of high hydrostatic pressure in preparing amorphous granular starches

Mi-Ra Song,¹ Seung-Hyun Choi,¹ Hyun-Seok Kim,¹ Byung-Yong Kim,² and Moo-Yeol Baik¹

¹Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do, Republic of Korea; ²Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University, Andong, Gyeonggi-do, Republic of Korea



Available online at www.sciencedirect.com



LWT 91 (2016) 1125–1132



Nonthermal starch hydrolysis using ultra high pressure: I. Effects of acids and starch concentrations

Jae-Hwang Lee,¹ Hyun-Wook Choi,² Byung-Yong Kim,² Myoung-Soo Chang,³ Dong-Seob Kim,⁴ Sang Won Choi,⁵ Dong-Un Lee,⁶ Sook-Jun Park,⁷ Nam-Yoon Hur,⁸ Moo-Yeol Baik^{1,*}

¹Institute of Life Science and Resources, Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin 410-701, South Korea; ²Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin 410-701, South Korea; ³Department of Food Science, Wollongong National University, Wollongong, South Korea; ⁴Seoul National University, Seoul, South Korea; ⁵Chungnam National University, Daejeon, South Korea; ⁶Department of Food and Nutrition, Inje University, Gimhae 507-701, Korea; ⁷Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin 410-701, Korea; ⁸Department of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin 410-701, Korea

Received 24 February 2015; received in revised form 9 July 2015; accepted 16 July 2015

438 DOI: 10.1002/star.200800008 Starch/Stärke 61 (2008) 438–447

Duck-Ki Hwang
Byung-Yong Kim
Moo-Yeol Baik

Department of Food Science

Physicochemical Properties of Non-thermally Cross-linked Corn Starch with Phosphorus Oxochloride using Ultra High Pressure (UHP)

Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol



Ultra high pressure (UHP)-assisted hydroxypropylation of corn starch

Hyun-Seok Kim^a, Hyun-Shik Choi^b, Byung-Yong Kim^b, Moo-Yeol Baik^{a,*}

^aDepartment of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin 410-701, Republic of Korea; ^bDepartment of Food Science and Biotechnology, Andong National University, Andong 760-749, Republic of Korea

Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem



Short communication

Cross-linking of corn starch with phosphorus oxochloride under ultra high pressure

Hyun-Seok Kim^a, Duck-Ki Hwang^a, Byung-Yong Kim^b, Moo-Yeol Baik^{a,*}

^aDepartment of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin 410-701, Republic of Korea; ^bDepartment of Food Science and Biotechnology, Andong National University, Andong 760-749, Republic of Korea

Food Sci. Biotechnol. 20(4): 1327-1333 (2013)
DOI: 10.1007/s10068-013-0170-4

RESEARCH ARTICLE

Freeze-thaw Stability, Glass Transition, and Retrogradation of High Hydrostatic Pressure-assisted Hydroxypropylated Corn Starch

Saritham Chotepitoom,¹ Jung-Hyun Choi,² Ji-Eun Bae,³ Byung-Yong Kim,² and Moo-Yeol Baik¹

334

Hyun-Wook Choi^a
Jae-Hwang Lee^a
Seon-Chul Ahn^b
Byung-Yong Kim^c
Moo-Yeol Baik^{a*}

^aDepartment of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, Korea; ^bDepartment of Microbiology and Immunology, and Medical Research Institute, Pusan National University College of Medicine, Korea

DOI: 10.1002/star.200800022

Starch/Stärke 61 (2008) 324–343

Effects of Ultra High Pressure, Pressing Time and HCl Concentration on Non-thermal Starch Hydrolysis Using Ultra High Pressure

Effects of ultra high pressure (UHP), pressing time and HCl concentration on non-thermal starch hydrolysis using ultra high pressure were investigated. As regards ultra high pressure, starch granules maintained their structure up to 450 MPa and were partially disintegrated at 600 MPa. Degree of hydrolysis did not change up to 400 MPa and dramatically increased at 800 MPa indicating that starch hydrolysis increased with increasing destruction of starch granules. Pressing time did not affect the degree of hydrolysis. However, degree of hydrolysis and destruction of starch granules increased with increasing HCl concentration up to 4 M. Gel permeation chromatography showed that the soluble fraction of starch formed by hydrolysis mainly consisted of maltooligosaccharides and maltose. X-ray diffraction pattern changed from A type to C type upon hydrolysis, otherwise it remained as A type. This work provides fundamental information of UHP processing for starch and shows a potential of non-thermal UHP processing for a new starch hydrolysis method.

Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol



Characterization of cationic dextrin prepared by ultra high pressure (UHP)-assisted cationization reaction^a

Alta Cho^a, Seung-Hyun Choi^a, Hyun-Wook Choi^b, Hyun-Seok Kim^b, Woohi Kim^a, Dae-Ok Kim^a, Byung-Yong Kim^a, Moo-Yeol Baik^{a,*}

^aDepartment of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin 410-701, Republic of Korea; ^bDepartment of Food Science and Biotechnology, Andong National University, Andong 760-749, Republic of Korea

Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol



Contents lists available at ScienceDirect

Carbohydrate Polymers

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol



Research paper

Preparation and characterization of amorphous granular potato starches (AGPS) and cross-linked amorphous granular potato starches (CLAGPS)

Hui-Yun Kim^a, Seon-Min Oh^b, Ji-Eun Bae^c, Jui-Hwa Yoon^c, Byung-Yong Kim^b, Hyun-Seok Kim^b, Moo-Yeol Baik^{a,*}

^aDepartment of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi 410-701, Republic of Korea; ^bDepartment of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi 410-701, Republic of Korea; ^cDepartment of Food Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi 410-701, Republic of Korea

Effect of high hydrostatic pressure treatment on conventional hydroxypropylation of maize starch

Ei-Hyun Chun, Seon-Min Oh, Hui-Yun Kim, Byung-Yong Kim, Moo-Yeol Baik^{*}

Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Resources, Kyung Hee University, Yongin, Republic of Korea



Ultra high pressure (UHP)-assisted acetylation of corn starch

Hyun-Shik Choi^a, Hyun-Seok Kim^a, Cheon-Seok Park^a, Byung-Yong Kim^a, Moo-Yeol Baik^{a,*}

^aDepartment of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongsin, Yongin, Gyeonggi-do 410-701, Republic of Korea

* School of Food Science, University of Idaho, P.O. Box 842121, Moscow, ID 83842-1214, USA

Food Sci. Biotechnol. 24(1): 85-90 (2015)
 DOI 10.1007/s10066-015-0615-3

RESEARCH ARTICLE

Retrogradation Kinetics of Cross-linked and Acetylated Corn Starches under High Hydrostatic Pressure

Sung-Kab Kim, Seung-Hyun Choi, Hyun-Wook Choi, Joo-Hyung Ko, Wanki Kim, Dae-Ok Kim, Byung-Yong Kim, and Moo-Yeol Baik

(12) **United States Patent**
 Baik et al.

(10) Patent No.: **US 9,035,043 B2**
 (45) Date of Patent: **May 19, 2015**

(54) **METHOD OF PREPARING CATIONIC STARCH USING ULTRAHIGH PRESSURE**

(71) Applicant: **University-Industry Cooperation Group of Kyung Hee University, Gyeonggi-do (KR)**

(72) Inventors: **Moo-Yeol Baik, Gyeonggi-do (KR); Yoon-Je Chang, Gyeonggi-do (KR); Byung-Yong Kim, Gyeonggi-do (KR)**

(73) Assignee: **University-Industry Cooperation Group of Kyung Hee University, Gyeonggi-do (KR)**

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 4 days.

(21) Appl. No.: **14926,334**

(22) Filed: **Sep. 6, 2013**

(65) **Prior Publication Data**
 US 2014/035026A1 Nov. 27, 2014

(30) **Foreign Application Priority Data**
 May 24, 2013 (KR) 10-2013-0059298

(51) Int. Cl.
C08B 31/00 (2006.01)
C08B 31/72 (2006.01)

(52) U.S. Cl.
 CPC **C08B 31/25** (2013.01)

(58) **Field of Classification Search**

Name
 See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

JP 0000003 A 8/1994
 JP 10-507790 A 4/1997
 JP 10-527790 A 7/1998
 KR 100224819 A 1/1999
 KR 100401168 B1 8/2004
 KR 100447099 B1 4/2006
 KR 100603771 B1 4/2006

OTHER PUBLICATIONS

Office Action dated Jan. 18, 2014, for Korean counterpart Application No. 10-2013-0059298.

Notice of Allowance dated Nov. 20, 2014 for corresponding Korean Application No. 10-2013-0059298.

Primary Examiner – Layla Hland
 (74) Attorney, Agent or Firm – Kinney & Lang, P.A.

(57) **ABSTRACT**

Disclosed is a method of preparing cationic starch. The method includes preparing a starch suspension containing a cationization agent, performing ultrahigh pressure treatment on the starch suspension, and obtaining cationic starch from the starch suspension subjected to ultrahigh pressure treatment.

11 Claims, 15 Drawing Sheets



Physicochemical properties of granular and non-granular cationic starches prepared under ultra high pressure

Yoon-Je Chang^a, Hyun-Wook Choi^a, Hyun-Seok Kim^a, Hyungjae Lee^a, Wookil Kim^a, Dae-Ok Kim^a, Byung-Yong Kim^a, Moo-Yeol Baik^{a,*}

^aDepartment of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongsin, Yongin, Gyeonggi-do 410-701, Republic of Korea

* Department of Food Science and Biotechnology, Institute of Life Science and Biotechnology, Kyung Hee University, Yongsin, Yongin, Gyeonggi-do 410-701, Republic of Korea

Food Sci. Biotechnol. (2017) 26(3):671–678
 DOI 10.1007/s10066-017-0108-2

Characterization of amorphous granular starches prepared by high hydrostatic pressure (HHP)

Mi-Ha Song¹, Seung-Hyun Choi¹, Seon-Min Oh¹, Hui-yun Kim¹, Ji-Eun Bae², Cheon-Seok Park¹, Byung-Yong Kim¹, Moo-Yeol Baik¹

(12) **United States Patent**
 Baik et al.

(10) Patent No.: **US 9,309,328 B2**
 (45) Date of Patent: ***Apr. 12, 2016**

(54) **PREPARATION METHOD OF CATIONIC DEXTREN**

(71) Applicant: **University-Industry Cooperation Group of Kyung Hee University, Gyeonggi-do (KR)**

(72) Inventors: **Moo-Yeol Baik, Gyeonggi-do (KR); Ah-Ha Cho, Gyeonggi-do (KR); Byung-Yong Kim, Gyeonggi-do (KR)**

(73) Assignee: **University-Industry Cooperation Group of Kyung Hee University, Gyeonggi-do (KR)**

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 235 days.

(21) Appl. No.: **14926,328**

(22) Filed: **Sep. 6, 2013**

(65) **Prior Publication Data**
 US 2014/0350274A1 Nov. 20, 2014

(30) **Foreign Application Priority Data**
 May 16, 2013 (KR) 10-2013-0056003

(51) Int. Cl.
C08B 31/22 (2006.01)
C10J 1/62 (2006.01)

(52) U.S. Cl.
 CPC **C08B 31/25** (2013.01)

(58) **Field of Classification Search**
 CPC
 See application file for complete search history.

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,842,891 A * 10/1974 Mann et al. C02F 1/283
 3,848,467 A * 11/1974 McEwen 162/379
 4,178,342 A 12/1979 Baik et al. 192/173

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

KR 10095958 B1 4/2004

KR 10087099 B1 3/2009

OTHER PUBLICATIONS

Search Office Action dated Oct. 14, 2014, for corresponding Korean Patent Application No. 10-2013-0056003.

Ah-Ha Cho et al., "Manufacture of Cationic Dextrin Prepared by Ultra High Pressure (UHP)-Assisted Cationization Reaction", Carbohydrate Polymers 97 (2013) 140–147.

* cited by examiner

Primary Examiner – Jonathan S. Lee

(74) Attorney, Agent or Firm – Kinney & Lang, P.A.

(57) **ABSTRACT**

Disclosed herein is a method of preparing a cationic dextrin, including performing cationization reaction by adding a cationization agent to dextrin.

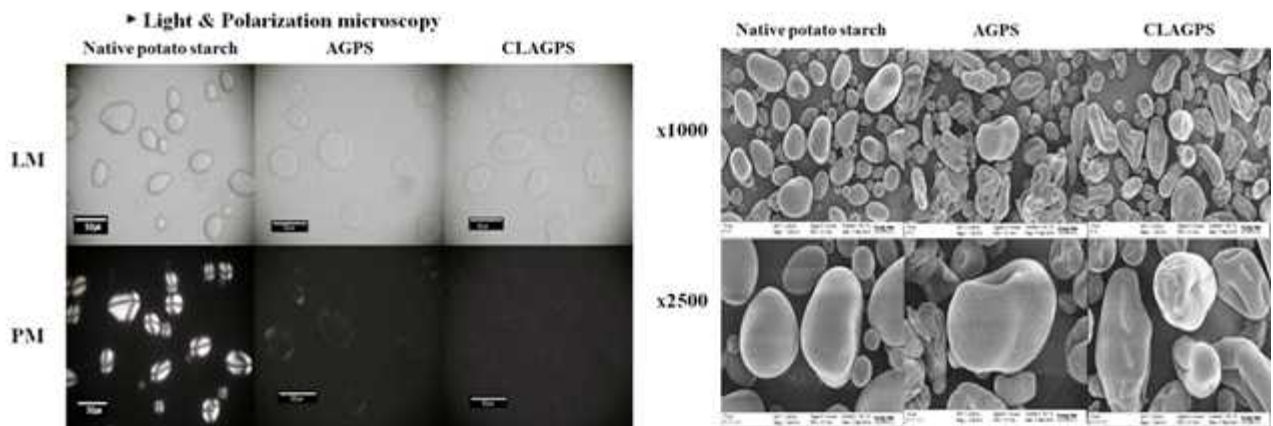
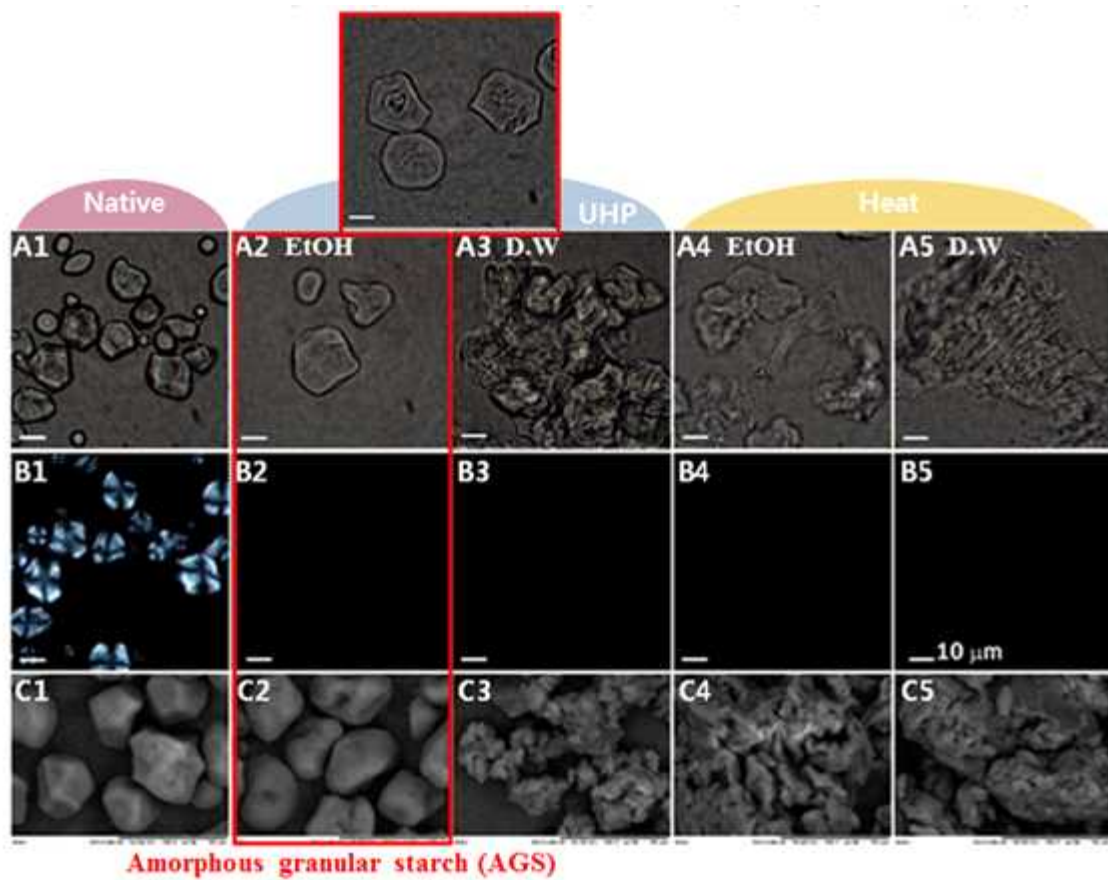
10 Claims, 5 Drawing Sheets



○ 무정형입자전분의 제조 관련 연구

- 제2협동기관은 고압처리기술 또는 에탄올 함량 조절을 통한 옥수수 및 감자 무정형 입자전분의 제조에 대한 연구와 특허를 가지고 있음.
- 개발된 옥수수 및 감자 무정형 전분은 기존의 pre-gelatinized starch와 전혀 다른 물성을 가지며, 이들의 산업적 활용에 대한 가치가 매우 높음.
- 고압을 이용하여 제조한 무정형입자옥수수전분 및 에탄올을 이용한 무정형입자감자전분 제

조 관련 연구 수행



○ 밀전분-지질 중합체 형성에 따른 complexing index

- 반응 지질 비율에 따른 밀전분-지질 complexing index
 - 반응지질의 양이 많아질수록 아밀로오스-지질 중합체 형성도는 높아지는 경향을 나타냄.
 - 올리브유와 아미씨유의 밀전분-지질 중합도 형성이 상대적으로 다른 지질들에 비해 높은 것을 확인함.

<지질 종류 및 반응 지질 함량에 따른 밀 전분의 아밀로오스-지질 중합체(complexing index: CI)>

(단위 %)

| 반응 지질 비율 (%) | 반응 지질 | | | | |
|-----------------|------------|-------------|------------|------------|------------|
| | 포도씨유 | 올리브유 | 아마씨유 | 팜유 | 버터 |
| 2 | 16.1 ± 0.7 | 18.45 ± 1.1 | 19.2 ± 0.6 | 18.8 ± 2.3 | 12.6 ± 0.7 |
| 4 | 21.7 ± 3.0 | 22.84 ± 3.7 | 30.5 ± 5.1 | 24.7 ± 2.6 | 16.8 ± 2.1 |
| 6 | 28.7 ± 3.3 | 27.2 ± 2.3 | 31.3 ± 1.3 | 25.8 ± 2.2 | 24.0 ± 1.5 |
| 8 | 34.7 ± 2.5 | 42.5 ± 3.0 | 42.7 ± 5.5 | 37.2 ± 1.8 | 38.3 ± 1.3 |

▪ 물리적 처리에 따른 밀전분-지질 complexing index

- 포도씨유, 올리브유, 아마씨유, 팜유의 경우 homogenization과 annealing 처리 시 밀전분-지질 중합체 형성이 확연히 증가한 것으로 나타남.
- 버터의 경우 모든 물리처리에서 큰 효과를 나타내지 않음.
- 올리브유를 homogenization 하는 것이 가장 높은 전분-지질 중합체를 형성하는 것으로 나타남.

<지질 종류 및 물리처리 방법에 따른 밀 전분의 아밀로오스-지질 중합체(complexing index: CI)>

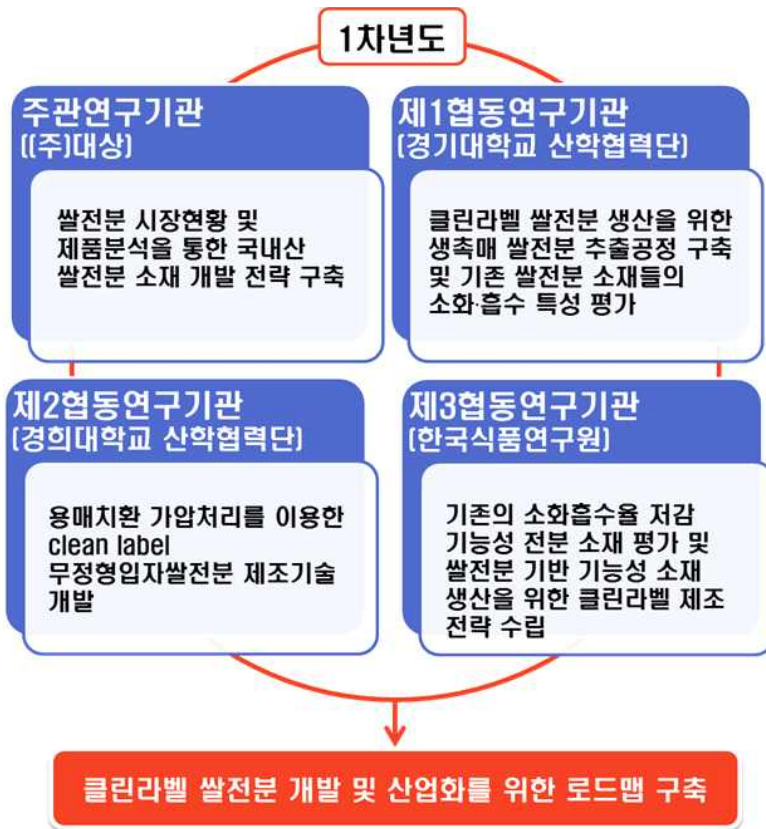
(단위 %)

| 반응지 질비율 | 처리 | 반응 지질 | | | | |
|------------|----------------|--------------|-------------|--------------|------------|------------|
| | | 포도씨유 | 올리브유 | 아마씨유 | 팜유 | 버터 |
| 2 % | 무처리 | 16.1 ± 0.7 | 18.45 ± 1.1 | 19.2 ± 0.6 | 18.8 ± 2.3 | 12.6 ± 0.7 |
| | HMT | 11.35 ± 1.66 | 13.55 ± 0.2 | 12.1 ± 1.3 | 16.9 ± 1.1 | 10.1 ± 0.2 |
| | Homogenization | 29.6 ± 0.4 | 31.2 ± 0.5 | 29.62 ± 0.45 | 26.6 ± 0.3 | 11.1 ± 0.2 |
| | UHP | 13.99 ± 0.75 | 13.67 ± 0.9 | 13.3 ± 1.4 | 7.0 ± 1.8 | 14.2 ± 1.4 |
| | Annealing | 21.78 ± 0.84 | 28.39 ± 0.1 | 21.9 ± 0.5 | 24.6 ± 1.2 | 13.5 ± 0.9 |
| | 초음파 | 10.75 ± 3.50 | 13.05 ± 0.3 | 19.9 ± 1.3 | 14.4 ± 3.5 | 13.9 ± 0.4 |

제3절. 연구개발 범위

1. 연차별 개발목표 및 내용

○ 1차년도(2018년)



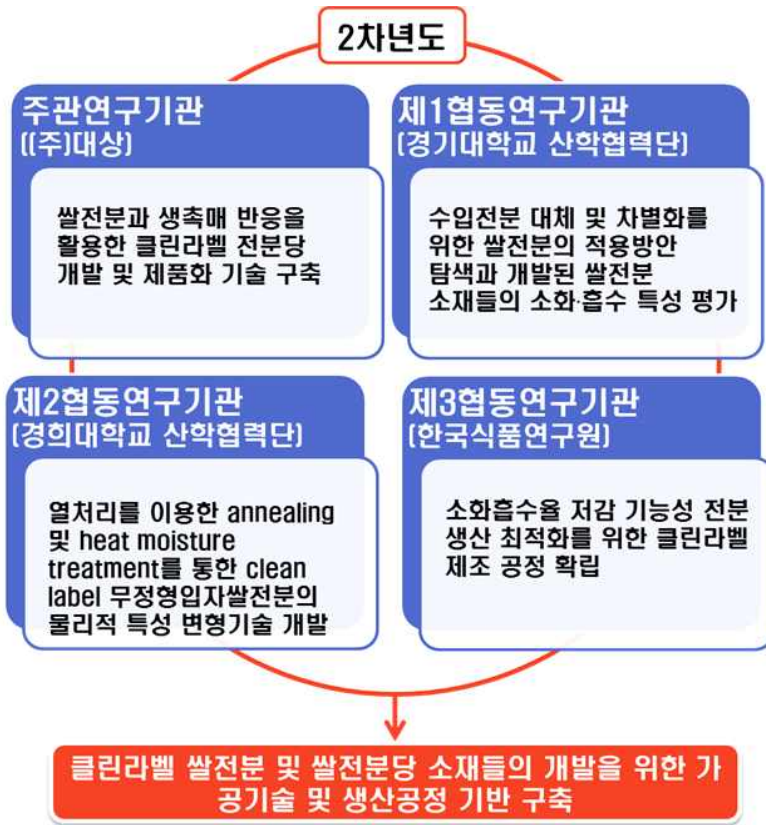
○ 연구개발 목표

- 주관연구기관(대상(주))
 - : 쌀전분 시장현황 및 제품분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 전략 구축
- 제1협동연구기관(경기대학교 산학협력단)
 - : 클린라벨 쌀전분 생산을 위한 생촉매 쌀전분 추출공정 구축 및 기존 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가
- 제2협동연구기관(경희대학교 산학협력단)
 - : 용매치환 가압처리를 이용한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발
- 제3협동연구기관(한국식품연구원)
 - : 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 평가 및 쌀전분 기반 기능성 소재 생산을 위한 클린라벨 제조 전략 수립

○ 연구개발 목표개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(대상(주)) :
 - 쌀전분 소재들의 국외 시장, 제품 및 제조기술 조사
 - 클린라벨 전분소재의 국외 시장, 제품 및 제조기술 조사
 - 국외 상업화된 쌀전분 소재들의 물리화학적, 열적 및 유변학적 특성 평가
 - 국외 상업화된 클린라벨 전분 소재들의 물리화학적, 열적 및 유변학적 특성 평가
 - 국외의 상업화된 쌀전분 및 클린라벨 전분 소재 특성들의 비교분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 로드맵 구축
- 제1협동연구기관(경기대학교 산학협력단) :
 - 국내 쇠미 배출현황 조사 및 쌀전분 원료로 쇠미의 적합성 평가
 - 고미와 쇠미에 대한 기 구축된 생축매 쌀전분 추출공정의 적용가능성 평가 및 쌀전분 생산공정 설계
 - 기존 알칼리침지법과 개발된 효소적 추출·정제법에 의한 쌀전분들의 가공적성 비교분석
 - 동물모델을 이용한 국외 쌀전분 및 클린라벨 전분 소재들의 소화·흡수 특성 분석
- 제2협동연구기관(경희대학교 산학협력단) :
 - 고압처리 및 수분함량 조절을 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 확립
 - 열처리 및 에탄올함량 조절을 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 확립
 - 개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성 분석
- 제3협동연구기관(한국식품연구원) :
 - 쌀 전분 추출 및 대량 시료 확보
 - 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 시료 확보 및 평가
 - 지질 복합체 형성을 위한 쌀 전분의 효소적·물리적 변형 조건 탐색
 - 식품용 β -amylase계 효소의 쌀 전분 적용시험을 통한 반응조건 및 반응속도 탐색

○ 2차년도(2019년)



○ 연구개발 목표

- 주관연구기관(대상(주))
: 쌀전분과 생축매 반응을 활용한 클린라벨 전분당 개발 및 제품화 기술 구축
- 제1협동연구기관(경기대학교 산학협력단)
: 수입전분 대체 및 차별화를 위한 쌀전분의 적용방안 탐색과 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가
- 제2협동연구기관(경희대학교 산학협력단)
: 열처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발
- 제3협동연구기관(한국식품연구원)
: 소화흡수율 저감 기능성 전분 생산 최적화를 위한 클린라벨 제조 공정 확립

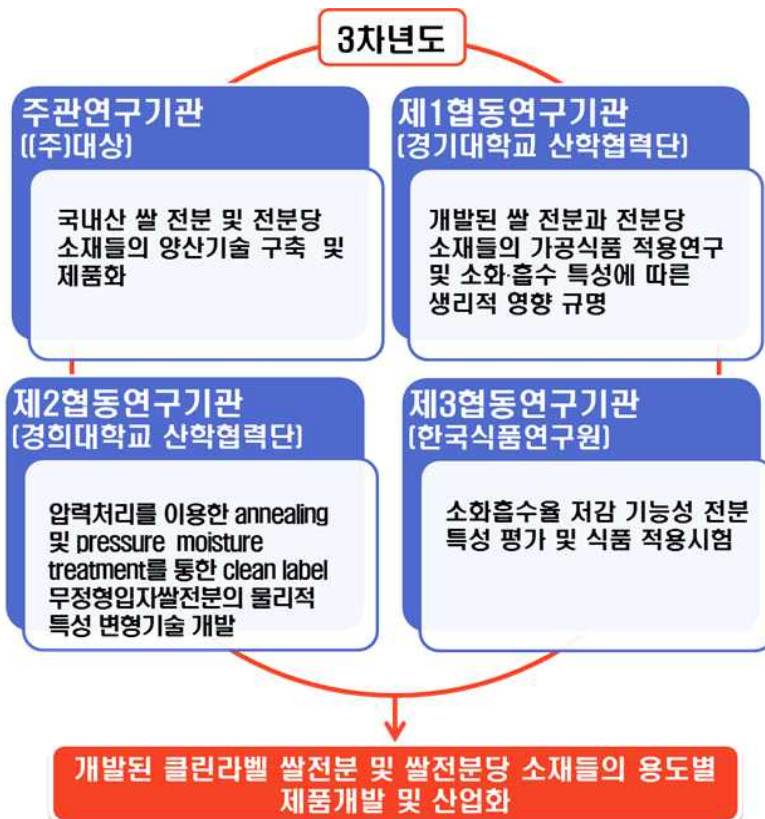
○ 연구개발 목표개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(대상(주)) :
 - 쌀전분을 활용한 포도당 및 올리고당 개발 및 제조공정 설계
 - 쌀전분을 활용한 텍스트린 소재 개발 및 제조공정 설계
 - 기존 옥수수전분 기반 전분당과 개발된 쌀전분 기반 전분당의 물리화학적 특성 비교

및 경제성 분석

- 제1협동연구기관(경기대학교 산학협력단) :
 - 생축매 쌀전분 추출공정에 의한 쌀전분 시제품 생산
 - 쌀전분과 수입전분(옥수수, 소맥, 서류전분)의 가공적성 비교분석을 통한 쌀전분의 수입전분 대체 방안 구축
 - 기존 수입전분 첨가 가공식품에 대한 개발된 쌀전분 소재들의 대체효과 탐색
 - 동물모델을 이용한 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 분석
- 제2협동연구기관(경희대학교 산학협력단) :
 - 고압처리 무정형입자쌀전분의 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발
 - 에탄올 무정형입자쌀전분의 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발
 - 개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성 분석
- 제3협동연구기관(한국식품연구원) :
 - 고미와 쉐미 전분 추출 및 대량 시료 확보
 - 쌀 전분-지질 복합체 소재화를 위한 효소적·물리적 처리 공정 최적화
 - 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 반응 전·후 전분의 물리적 처리 공정 변형 등 생물전환공정 최적화

○ 3차년도(2020년)



○ 연구개발 목표

- 주관연구기관(대상(주))
: 국내산 쌀 전분 및 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화
- 제1협동연구기관(경기대학교 산학협력단)
: 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 가공식품 적용연구 및 소화·흡수 특성에 따른 생리적 영향 규명
- 제2협동연구기관(경희대학교 산학협력단)
: 압력처리를 이용한 annealing 및 pressure moisture treatment를 이용한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발
- 제3협동연구기관(한국식품연구원)
: 소화흡수율 저감 기능성 전분 특성 평가 및 식품 적용시험

○ 연구개발 목표개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(대상(주)) :
 - 개발된 쌀 전분 및 전분당들의 특성에 기초한 마케팅 전략 구축
 - 개발된 쌀 전분 소재의 양산기술 구축 및 제품화
 - 개발된 쌀 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화
- 제1협동연구기관(경기대학교 산학협력단) :
 - 개발된 쌀 전분 및 전분당 소재들의 가공식품에 대한 영향 탐색 및 식품유형별 적용 기준 구축
 - 개발된 생리적 기능 강화 쌀전분 소재의 소화·흡수 기작 및 당/지질 대사에 미치는 효과 규명
 - 개발된 생리적 기능 강화 쌀전분 소재의 지구력 증진 활성 평가
 - 동물모델을 이용한 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 생리적 기능 강화 소재 개발
- 제2협동연구기관(경희대학교 산학협력단) :
 - 고압 무정형입자쌀전분의 annealing 및 pressure moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발
 - 에탄올 무정형입자쌀전분의 annealing 및 pressure moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발
 - 개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성 분석
 - 시판되는 클린라벨 쌀전분들과의 특성 비교 분석
- 제3협동연구기관(한국식품연구원) :
 - 신규 개발된 기능성 쌀전분 소재의 물리적 변성 정도 평가
 - 신규 기능성 소재 특성에 따른 가공적성 평가 및 식품 내 적용 방안 구체화
 - 다이어트용 즉석스프, 영유아용 이유식을 위한 클린라벨 제품 개발
 - 식품 내 적용시험 및 물리적, 영양적, 관능적 특성 평가

제4절. 연구개발의 추진전략, 방법 및 추진체계

○ 기술정보 수집 및 활용방안

- (주)CJ 식품연구소, 롯데제과 중앙연구소, 오리온프레토레이 중앙연구소 등 관련 전분소재들을 활용하는 핵심기업체로부터 개발될 생쌀전분 및 이를 활용한 쌀전분 소재들의 개발기술의 기술이전 및 활용가능성을 지속적으로 타진
- 국내외 대학 및 기업 연구소들의 쌀전분 특성평가 및 소재화 연구와 쌀전분 유래 전분 가공품을 활용한 기능성 전분 개발 및 특성평가와 관련된 특허 및 논문발표 성과의 지속적 모니터링
- 고 기능성 쌀전분 및 쌀전분당 소재들의 대량생산 전략에 대한 국내외 최신 연구동향, 연구보고 자료를 한국식품연구원, 국내외 대학, 기업 연구소의 학술연구 data, 각국의 특허 데이터를 통해 수집
- 국내외 가공식품 전시회에 참석하여 국내산 쌀 및 쌀 부산물을 활용한 쌀전분과 관련 쌀전분소재들, 이들을 활용한 가공식품들에 대한 정보와 동향을 지속적으로 파악

○ 전문가 확보 방안

- 국내/국제 학술대회 발표를 통한 국내외 관련 전문가 의견 수렴 및 개선방향 수립
- 국내외 각종 전문학술지 게재 논문 자료 및 특허 정보를 지속적으로 수집
- 국내외 전분 및 식품소재 시장을 선도하는 기업체와 유기적인 기술정보 교류
- 국내외의 본 연구와 직·간접적인 연구를 주도하는 연구자들과 학회 및 세미나를 통한 정보 공유

○ 타 기관과의 협조방안

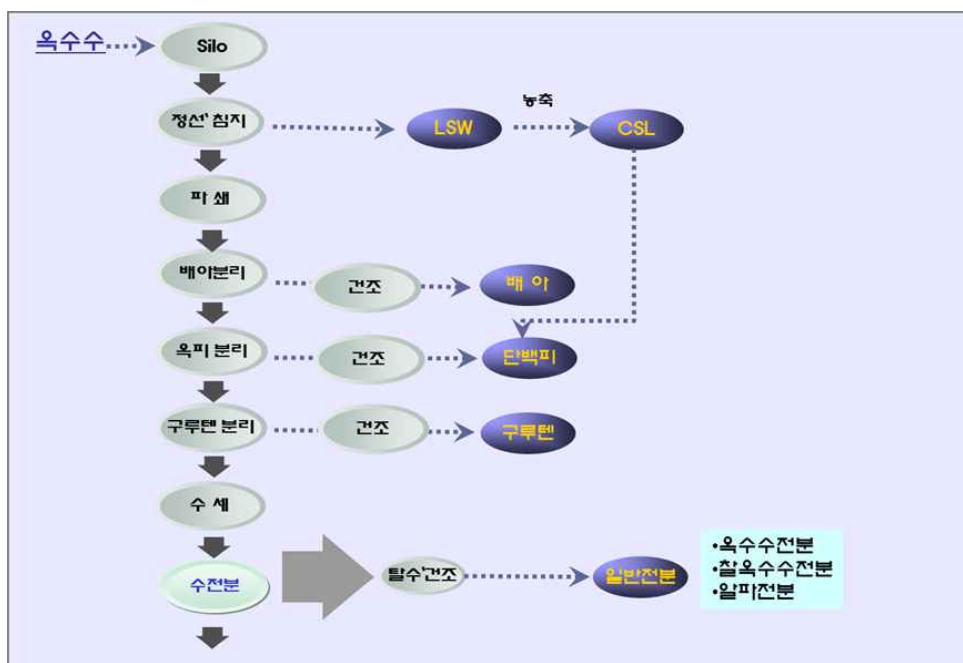
- 전분생산기술과 관련하여 참여기업들의 연구원 및 생산라인 기술자들과 유기적인 협동관계 정립
- 생축매 변형 전분 소재의 안전한 생산 공정과 관련하여 식품의약품안전처와 긴밀한 협조관계 유지
- 생축매 변형 전분 소재의 생산기술과 관련하여 참여기업들의 연구원 및 생산라인 기술자들과 유기적인 협동관계 정립
- 식품의약품안전처 식품기준과 및 식품첨가물과를 통해 본 연구개발대상인 기능성 전분 소재들의 식품원료 및 식품첨가물로의 허용 및 사용과 관련하여 지속적 자문요청 및 협의
- 식품성분분석 및 위해성평가, 건강증진효능평가, 가공공정 및 제품화기술 분야에 대한 목표달성과 문제점해결은 한국식품연구원, 지역연구기관 및 관공서와 긴밀한 협력체계를 이뤄 컨설팅 및 문제해결 시스템을 유지하며 진행
- 개발된 물리적 및 생리적 기능 강화 쌀전분 및 쌀전분당 소재들이 활용될 수 있는 가공식품 업체들의 기술컨설팅 및 개발된 소재들의 소개를 통해 개발된 전분 소재들의 산업화 추진

- 국내외 식품첨가물 생산 및 공급업체들과 긴밀한 협조체계를 구축하며 한국식품연구원의 세미나, 워크숍 및 기술과 개발제품 홍보를 적극적으로 수행

○ 연구개발방법론(접근방법)

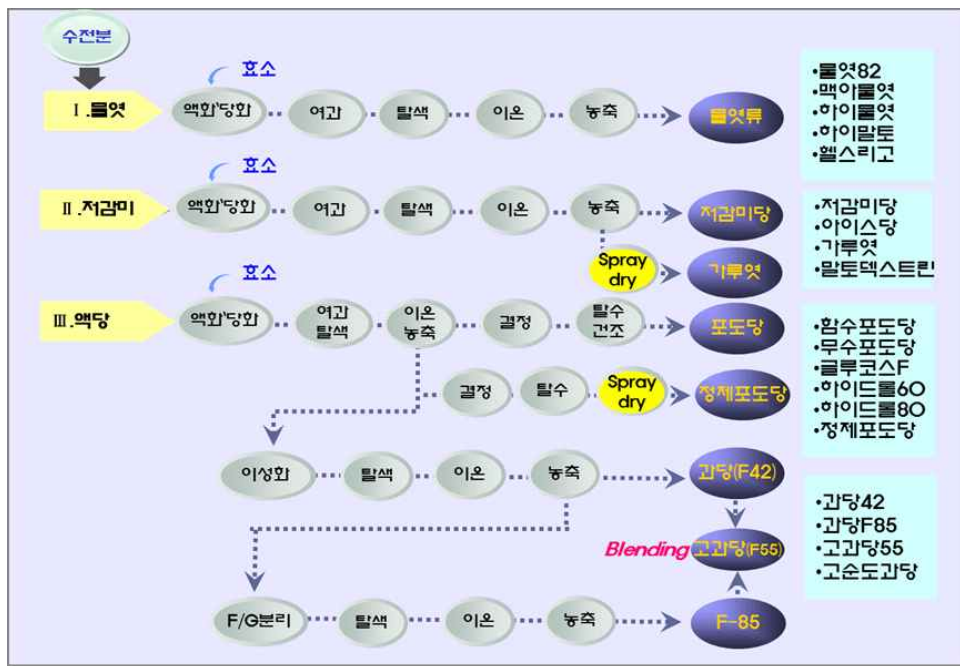
가. 국내산 쌀 및 부산물(고미, 쉐미)로부터 클린라벨 쌀전분 및 쌀전분당 제조 연구

- 고미(저장쌀)는 한국쌀가공식품협회에 협조요청을 통해 공급받을 것이며, 쉐미는 국내 주요 쌀 재배지역에 위치하는 미곡종합처리장(RPC)의 쉐미 배출량 및 도정하는 쌀의 품종에 대한 정보를 직접 방문하여 조사하여 데이터베이스를 구축할 것임.
- 국내 주요 미곡종합처리장으로부터 회수한 쉐미들의 전분함량, 전분 이외의 불순물들의 함량 조사를 통해 쌀전분 생산을 위한 원료로서 적합성을 판단할 것임.
- 정미, 고미, 쉐미로부터 쌀전분의 제조는 기존의 알칼리침지법은 배제하며, 제1협동연구기관에서 기 구축된 단백질분해효소를 활용한 효소적 쌀전분 추출·정제법을 이용할 것임.
- 또한 국내산 쌀 원료로부터 쌀전분의 시생산을 위해 semi-pilot 전분추출시설을 확보하고 있는 곳에서 쌀전분 추출·정제를 위한 공정개발 및 공정최적화 연구를 수행할 것임.
- 주관연구기관인 대상(주)은 국외에서 상업화된 쌀전분과 클린라벨 전분 소재들의 시장현황 및 제조기술을 조사하여 본 연구개발에서 개발될 쌀전분 및 쌀전분 소재들의 구체적인 특성 목표를 설정할 것임.
- 또한 대상(주)은 기존에 상업화된 쌀전분과 클린라벨 전분 소재들의 물리화학적 및 생리적 특성 조사를 통해 본 연구개발에서 개발하려는 쌀전분 소재들의 물리적 및 생리적 기능의 차별성을 확보하는 연구를 수행할 것임.



<대상(주)의 옥수수전분 생산을 위한 wet milling 및 공정도>

- 제1협동연구기관에서 구축한 쌀전분 생산공정에 대한 데이터와 시제품의 분석결과를 토대로 대상(주)의 기존 옥수수전분 생산공정 적용가능성을 탐색하여 쌀전분 생산 공정을 확립하고 이를 이용하여 쌀전분의 시생산과 관련된 연구를 수행할 것이며, 이를 통해 쌀전분 양산기술을 확보할 계획이며, 식품용, 화장품 및 산업용 쌀전분 소재로서 제품화할 계획임.
- 쌀전분으로부터 전분당 제품개발 연구는 대상(주)의 전분당 생산공정에 준하여 수행할 것이며, 기존 옥수수전분 기반 전분당과 품질특성에 대한 비교분석을 수행할 것임.



<대상(주)의 전분당 생산 공정도>

- 개발된 효소적 추출정제법에 의한 쌀전분들의 가공적성 분석을 통한 기존 쌀전분 및 수입 전분들과의 차별성을 확보하는 연구를 수행할 계획임. 효소적 추출정제법에 의한 쌀전분의 가공적성 비교대상과 조사될 가공적성은 다음과 같음.
 - 비교대상 : 기존 효소적 추출정제법에 의한 쌀전분, 수입전분(옥수수전분, 소맥전분, 서류전분)
 - 조사될 가공적성 : 보수력, 용해도, 팽윤력, 호화 및 노화 특성, 전분 페이스팅 점도, 전분 페이스트의 점탄특성, 겔화특성, 전분 페이스트의 투명도, 전분 페이스트의 열, 전단력, pH에 대한 안정성
- 개발된 쌀전분 및 쌀전분당 소재들은 제1협동연구기관에서 기존 옥수수전분, 타피오카전분 등의 수입전분들이 원료 및 첨가물로 사용되는 식품군들에 적용하여 기존 수입전분들을 개발된 쌀전분 소재들로 대체하였을 때의 품질변화 등을 조사하여 적용 식품군을 결정할 예정임. 쌀전분 소재들의 적용가능성 조사를 위한 식품군은 다음과 같음.
 - 조사될 가공식품군 : 프리믹스류(쿠키, 머핀, 빵, 튀김가루, 부침가루), 인스턴트 즉석스프, 소시지, 어묵, 요거트, 푸딩, 마요네즈 및 드레싱, 소스류, 스낵류
- 이를 통해 개발된 쌀전분 소재들은 우선적으로 대상(주)의 시판 중인 가공식품에 적용하여 응용제품 들(스낵 제품, 인스턴트 즉석스프 제품, 푸딩 및 요거트와 같은 디저트 제품, 튀김

가루 및 부침가루와 같은 프리믹스 제품 등)을 개발하여 제품화할 계획임. 또한 개발된 쌀 전분 소재들의 가공식품 적용성에 대한 연구결과들은 쌀전분 및 쌀전분당 소재들의 판매를 위한 마케팅 자료로 활용할 계획임.

나. 동물모델을 활용한 개발된 쌀전분 및 클린라벨 전분소재들의 소화·흡수 특성 분석

- 제1협동연구기관의 신광순 교수 연구팀은 본 연구과제의 대상소재들인 쌀전분과 클린라벨 전분들의 소화·흡수 특성을 동물모델을 이용하여 분석할 계획임.
- 1차년도에서는 국외 상업화된 쌀전분과 클린라벨 전분소재들에 대해 소화·흡수 특성을 분석할 것이며, 2차년도에는 본 연구개발에서 개발된 클린라벨 쌀전분과 쌀전분 소재들에 대해 분석을 수행할 계획임.
- 혈당 측정 기능 평가 (*in vivo*)
 - 복강내당부하검사 (intraperitoneal glucose tolerance test, ipGTT) : 6주령 female BALB/c 마우스에 시료 투여 후 혈당수치 변화를 측정하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조, ipGTT 방법을 이용하여 실험을 진행함. 각 시료를 2 mg/g 농도로 복강에 주사한 후 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120, 180, 240 및 300분 후에 안와채혈로 채취한 혈액의 혈당 농도를 glucometer로 측정함. AUC (incremental area under curve, AUC)을 계산하여 상호 비교함.
 - 경구당부하검사 (oral glucose tolerance test, OGTT) : 6주령 female BALB/c 마우스에 시료 투여 후 혈당수치 변화를 측정하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조, OGTT 방법을 이용하여 실험을 동일한 방법으로 3회 진행하여 평가함. 각 시료를 2 mg/g 농도로 경구투여한 후, 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취한 혈액의 혈당 농도를 glucometer로 측정하고 AUC 비교함.
- 소화흡수 평가
 - 인공장액을 이용한 소화 흡수 평가 : 인공장액은 rat intestinal powder (Sigma. I1630)를 구입하여 실험을 진행함. 인공장액 100 mg에 3 mL의 0.9% 생리식염수에 녹여 homogenizer를 이용, 균질화한 후 12,000×g에서 30분간 원심분리하여 상등액을 회수하고 2 mg/mL 농도의 시료를 1:1로 혼합하여 37°C 항온수조에서 0, 30, 60, 90, 120 및 180분간 반응시킨 후 100°C에서 15분간 실활시킴. 이 후 상등액을 채취하여 glucometer로 혈당을 측정함.
 - 인공위액을 이용한 소화 흡수 평가 : 0.1g/mL 농도로 pepsin (Sigma. P7125)을 0.2M HCl-KCl buffer(pH1.19)에 용해한 후, 2 mg/mL의 쌀전분 및 클린라벨 전분과 1:1로 혼합함. 혼합액을 37°C 항온수조에서 0, 30, 60, 90, 120 및 180분간 반응시킨 후, 상등액을 채취하여 중화하고 glucometer로 측정하여 포도당으로의 분해능을 확인함.

다. 동물모델을 활용한 개발된 쌀전분 및 클린라벨 전분소재들의 소화·흡수 기작 및 당/지질 대사에 미치는 효과 규명

- 제1협동연구기관의 신광순 교수 연구팀은 1차년도와 2차년도에서 선별된 생리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재들을 활용하여 동물모델에서 본 연구과제의 대상소재들인 쌀전분과 클린라벨 전분들의 소화·흡수 기작 및 당/지질 대사에 미치는 효과를 규명할 것임.

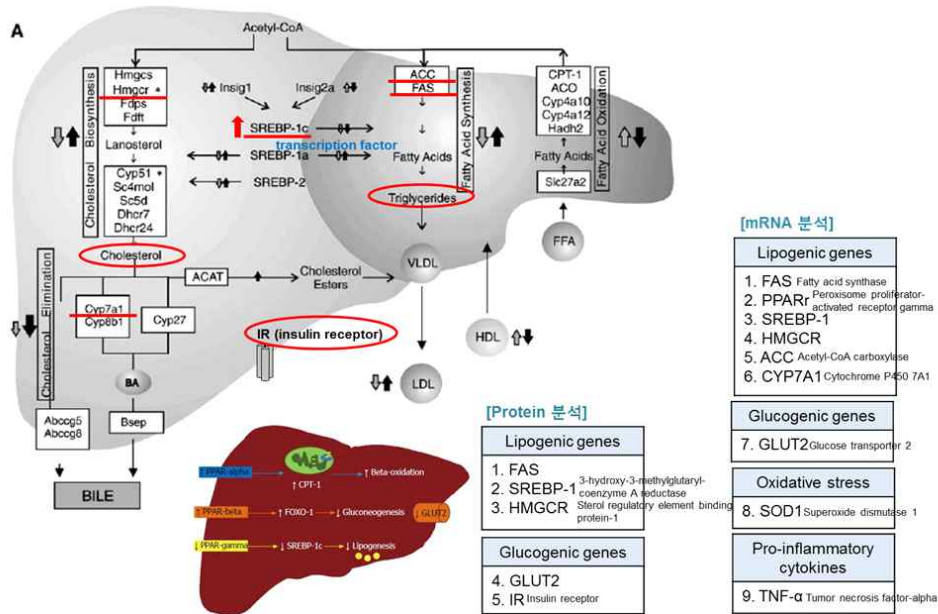
- 식이계획 : 6주령 male C57BL/6를 구입하여 1주일간 순응시킨 후 체중에 따라 15마리씩 5군으로 분류하고. 대조군은 AIN-76A를 일부 변형한 사료를 공급하고 개발된 쌀전분이 첨가된 사료를 제조하여 식이로 5주 동안 공급함.
- 식이효율 측정 (Food efficiency ratio, FER) : 체중 변화는 실험식이를 진행하는 5주 동안 주 1회, 같은 요일, 같은 시간대에 무게를 측정하고 식이 섭취량은 공급량에서 잔량을 감하여 계산하며, 식이효율 (FER)은 체중증가량을 같은 기간 내 식이 섭취량을 나누어 1 g당 섭취한 양을 계산함. 계산식은 아래와 같음.

$$\text{FER} = \frac{\text{body weight gain (g)}}{\text{food intake (g)}}$$

- 실험동물 희생 후 간 무게 및 초기 혈당 측정 : 실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물 (n=5)을 12시간 절식한 후 CO₂로 마취시켜 개복하여 심장으로부터 혈액을 채혈하여 즉시 초기 혈당수치를 glucometer로 측정하고, 간조직을 채취함. 혈청을 분리하기 위해 실온에서 10분, 4°C에서 10분 방치한 후 12,000 rpm에서 2분간 원심분리하고 PBS에 세척, 물기를 제거한 후 무게를 측정
- 간조직 검사 : 실험 종료 후, 적출한 간 조직의 일부 (약 50 mg)를 10% buffered neutral formalin (NBF) 용액에 24시간 고정된 후, 알코올로 탈수하고, 파라핀에 포매한 후 6 μm로 잘라hematoxylin& eosin (H&E stain)으로 염색하여 간조직 검사를 광학현미경으로 시행
- 혈청 생화학적 분석
 - 인슐린 저항성이 증가할 때 혈중 중성지방은 상승하고, HDL-cholesterol은 감소되므로 사료의 변화를 확인하고자 실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물 (n=5)을 12시간 절식한 후 CO₂로 마취시켜 개복하여 심장으로부터 혈액을 채혈하고 혈청 회수함.
 - Glutamic oxaloacetic transaminase (GOT), glutamic pyruvic transaminase (GPT), total cholesterol (TCHO), triglyceride (TG), HDL-cholesterol의 경우 혈청 생화학기로 분석하고 LDL-cholesterol의 경우 TCHO-HDL-(TG/5) 식에 의해 계산함.
- 경구당부하검사 (OGTT) : 당부하 검사는 혈액 내 포도당이 세포 내로 유입되는 능력을 측정하기 위한 실험으로, 실험식이 투여 5주 후, 실험동물 (n=5)을 12시간 절식시켜 안와채혈로 먼저 공복 시 혈당을 측정하고 이후 glucose 1-2 mg/g 농도로 경구투여하여 시간별로 안와채혈하고 glucometer를 이용하여 혈당을 측정함.
- 인슐린 저항성 측정
 - 인슐린은 혈당이 높아지면 이를 낮추기 위해 췌장의 β-세포에서 분비되는 호르몬으로, 인슐린 저항성이란 인슐린의 체내 작용이 떨어진 상태를 말함. 이는 제 2형 당뇨병 뿐만 아니라 지질이상과도 밀접한 관련이 있어 인슐린 저항성이 증가하면 혈중 중성지방은 상승하고 HDL-cholesterol은 감소하게 됨.
 - 이를 확인하고자, 실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물 (n=5)을 4시간 절식한 후 안와채혈로 공복 시 혈당을 측정하고 0.075 U/g 농도의 인슐린을 투여한 후 30, 60, 90, 120 및 180분에 안와채혈하여 혈청을 회수하여 mouse insulin ELISA kit (Shibayaki)를 사용하여 인슐린 함량을 측정함.
- 지방 분화 및 인슐린 신호전달 관련 바이오 마커 분석
 - 간조직 내 지방산 합성 및 산화에 관련된 인자의 유전자 및 단백질 발현 변화를 qRT-PCR

과 Western blotting을 통해 확인함으로써 실험동물 시료 투여의 효과를 비교함.

- 간조직에 다량의 자유지방산이 증가하게 되면 인슐린 저항성이 발생되고 이는 혈당을 상승하고 인슐린 농도가 증가하면 인슐린에 의해 전반적인 지방산 및 cholesterol 합성 및 산화에 연관된 유전자 발현을 증가시키게 됨.
- 따라서 이를 토대로 hepatic lipogenesis와 cholesterol homeostasis 관련 유전자 FAS, Fatty acid synthase; PPAR γ , Peroxisome proliferator-activated receptor gamma; ACC, Acetyl-CoA carboxylase; CYP7A1, Cytochrome P450 7A1; SREBP-1, Sterol regulatory element binding protein-1; HMGCR, 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme A reductase)과, glucogenesis 관련 유전자 GLUT2, Glucose transporter 2, oxidative stress 관련 유전자 SOD1, Superoxide dismutase 1, 그리고 pro-inflammatory cytokine 유전자 TNF- α , Tumor necrosis factor-alpha에 대한 유전자 발현량을 분석함.
- 한편 단백질 발현량을 확인하기 위해 SREBP-1C, FAS, HMGCR, GLUT2 및 insulin receptor (IR) 항체를 이용하여 Western blotting을 진행함.
- 간조직에서 hepatic lipogenesis와 cholesterol homeostasis에 관련된 유전자 발현 변화를 확인하고자 간조직 30 mg을 취하여 파쇄한 후 RNA isolation kit (QIAGEN)를 이용하여 total RNA를 분리하여 cDNA synthesis kit 이용, 합성함. 이후 SYBR Green를 이용하여 real-time PCR을 수행하여 증폭시킨 유전자의 상대적 발현 정도를 계산

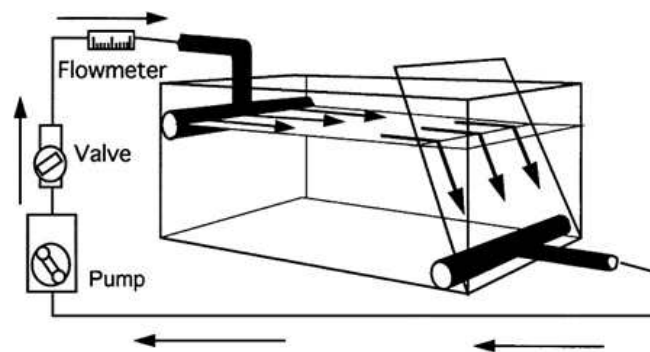


<Signaling mechanism for hepatic lipogenesis and cholesterol homeostasis in liver tissues>

라. 동물모델을 활용한 개발된 실험동물 및 클린라벨 전분소재들의 지구력 증진 활성 평가

- 제1협동연구기관의 신광순 교수 연구팀은 1차년도와 2차년도에서 선별된 생리적 기능 강화 클린라벨 실험동물 및 실험동물당 소재들을 활용하여 지구력 증진 활성 평가를 통해 운동선수 및 수험생들에 적합한 클린라벨 실험동물 소재들을 개발할 것임.

- 식이계획 : 6주령 male BalbB/c를 구입하여 1 주일간 순응시킨 후 체중에 따라 15마리씩 5 군으로 분류하고. 대조군은 AIN-76A를 일부 변형한 사료를 공급하고 개발된 쌀전분이 첨가된 사료를 제조하여 공급함.
- 유수풀을 이용한 수영 운동 지구력 측정
 - 실험 마우스의 지구력 측정을 위해 90 × 45 × 45 cm의 투명한 아크릴 플라스틱 유수 pool을 제조하고 증류수를 35 cm 까지 채운후, 온도는 30℃, 유량은 8 L/min로 유지시킴.
 - 최고 수영시간은 실험동물이 수면 아래로 가라앉아 7초 동안 떠오르지 못하면 탈진 한 것으로 간주하여 수영을 종료하고 유영시간을 기록함. 수영은 일주일에 한 번씩 오전 시간에 진행함.



〈수영 지구력 측정을 위한 유수 pool 모식도〉

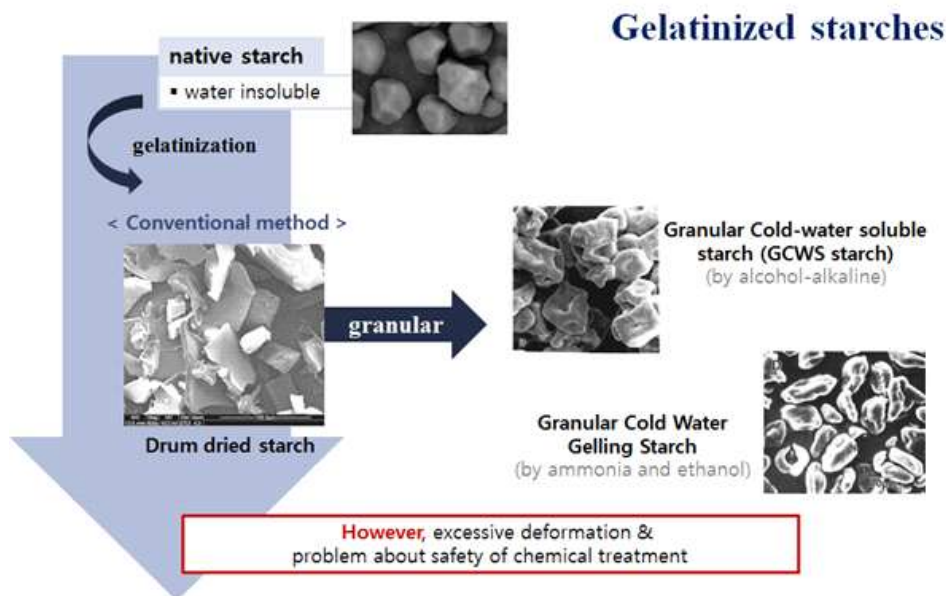
- 수영 후 혈당과 젖산 변화량 측정 : 실험 마지막 5주째에 실험동물을 10시간 절식시킨 후, 실험동물의 미정맥으로부터 수영 전 및 수영 후 3분 시점에 약 20 uL의 혈액을 채취하여 Glucocard strip (Super Glucocard II, Arkray, Kyoto, Japan)과 Lactate analyzer (Lactate Pro, Arkray, Kyoto, Japan)을 이용하여 혈액 내 혈당과 젖산의 변화량을 측정함.
- 식이, 음수, 체중 변화량 측정 : 그룹 간, 식이 및 음수 차이를 측정하기 위하여 일주일에 한 번씩 사료 200 g, 물 200 mL을 주고 잔여량과의 차이 값을 케이지당 마릿수와 (n=3)과 사료 공급한 기간 (7 days)을 반영해 계산하여 각 개체당 하루 섭취량을 비교함. 체중 변화량을 비교 1주 차, 5주 차에 측정하여 비교함.
- 희생 후 장기 무게, 혈청 지표 분석
 - 안락사 후, 약 1 mL의 혈액을 채취한 다음 혈청을 분리하며 (centrifuge for 15 min, 4℃), 분리된 혈청으로부터 에너지 대사와 관련있는 인자들, 즉 creatine phosphokinase (CPK), lactate dehydrogenase (LDH), glucose (GLU), inorganic phosphate (IP) 및 ammonia (NH₃) 활성을 생화학분석기(FUJI DRY CHEM 3500i)를 이용하여 측정함.
 - 장기무게를 비교하기 위하여 심장, 간, 비장, 신장을 적출하여 phosphate buffer saline (PBS)에 씻고 물기를 제거한 후 측정함. 장기무게의 상대적인 비교를 위해 체중 100g 당 장기무게 g (g/g of body weight)으로 환산함.
- 간에서의 활성산소 관련 산화물 및 효소 분석 및 ATP 함량 측정
 - 분리된 간 조직으로부터 항산화 관련 효소인 glutathione peroxidase (GSH-px),

malondialdehyde (MDA) 및 hydrogen peroxide (H₂O₂) 활성도를 (주)바이오맥스 (Biomax)에서 구입한 kit를 이용하여 측정함.

- 지구력 수영 운동에 대한 간 내의 ATP 에너지 변화량 측정을 위하여 (주)바이오맥스 (Biomax)에서 구입한 ATP kit를 사용하여 측정함.
- 골격근에서의 미토콘드리아 에너지대사 관련 mRNA지표 측정
 - 수영 운동 시 에너지 대사에 관여하는 미토콘드리아 관련 mRNA지표를 마우스 뒷다리 골격근에서 측정함. 관련 primer는 Applied Biosystems 의 AMP-activated protein kinase (Mm01296700_m1), sirtuin (Mm01168521_m1), peroxisome proliferator- activated receptor gamma co-activator 1-alpha (Mm01208835_m1)를 사용하고, Reference primer는 mouse GAPDH를 사용함.
 - 골격근 100mg 에 trizol 1mL을 넣어 균질화시키고 centrifuge (10000xg, 1 min, 4°C)하여 total RNA를 추출함. Zymo Research의 Direct-zol™ RNA MiniPrep (Cat. R2072) 키트를 이용하여 RNA purification 과 gDNA 제거 및 cDNA정량을 진행하였으며 Real time-PCR (Applied Biosystems)을 진행함.

마. 물리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재 개발

- 물리적 기능강화 클린라벨 쌀전분 소재의 개발은 제2협동연구기관에서 담당할 것이며 기존의 무정형입자전분과 차별화된 클린라벨 무정형입자쌀전분을 개발하고, 추가적인 물리적 처리(heat-moisture treatment, pressure-moisture treatment 및 annealing)을 통해 물리적 기능이 강화된 클린라벨 무정형입자쌀전분으로 개발할 것임.



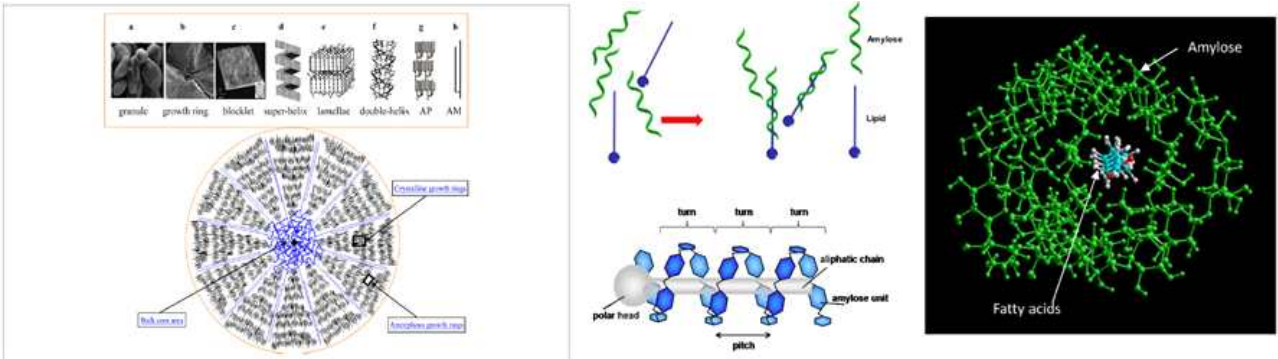
- 최근 제2협동기관에서 옥수수전분과 감자전분을 이용하여 무정형입자전분의 제조기술을 확보하였으며 무정형입자전분은 천연전분과 같이 입자상으로 존재하지만 천연전분의 내부 매트릭스에 존재하는 부분결정성을 제거한 소재임(선행연구결과 참조).
- 기존의 pre-gelatinized starch는 천연전분을 autoclaving-cooling, cooking-cooling, drum dry 및 압출성형 처리한 후 추가적인 건조과정을 거쳐 분쇄기로 분쇄하여 제조됨. 이와 같은

pre-gelatinized starch는 더 이상 천연전분과 같은 입자상을 보유하지 않으며 전분분자들이 외부환경에 노출된 불규칙적인 매트릭스 형상을 나타냄.

- 기존의 pre-gelatinized starch는 입자상을 손실하여 가공적성과 최종제품에 직접적으로 영향을 미치는 보수력, 팽윤력 및 페이스팅 점도특성이 없으며 고농도로 사용 시 과도한 점도 발달과 영김현상으로 가공적성을 저하시킴. 또한 전분분자들이 외부환경에 노출되어 있어 가공할 때나 추가 변성처리 시 전분분자의 손실이 발생하고 반응효율이 낮으며 최종산물의 수율을 낮춤.
- 그러나 본 연구개발에 적용하려는 무정형입자전분은 입자상을 여전히 보유하고 있어 보수력, 팽윤력, 페이스팅 점도 특성들이 뛰어나며 전분분자들이 과립상 안에 존재하여 추가처리 시 전분분자들의 손실에 의한 단점을 극복할 수 있는 장점을 가지고 있음.
- 따라서 천연 쌀전분들에 대해 본 연구개발에서 채택한 초고압 또는 에탄올처리 기술을 적용하여 무정형입자쌀전분 형성여부를 탐색한 후 이들의 물리화학적 특성을 연구하고, 추가적으로 heat-moisture treatment, pressure-moisture treatment 및 annealing처리를 통하여 clean label 무정형입자쌀전분을 제조하는 기술을 개발하고 이들의 물리화학적 특성을 파악하는 연구를 수행할 것임.

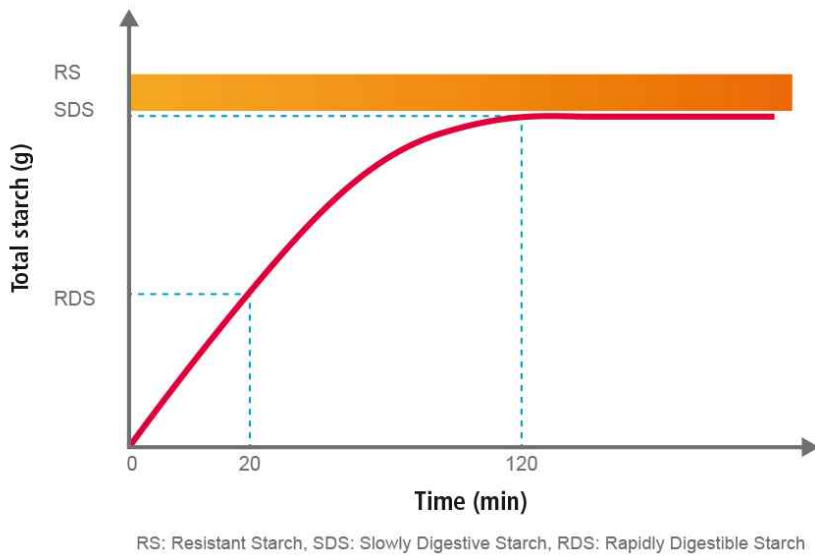
바. 생리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재 개발

- 쌀 전분-지질 복합체 기능성 소재 클린라벨 제조 공정 확립
 - 물리적 처리 공정 중 열처리, 압력처리, 초음파처리, 균질처리에 의한 전분구조 변형의 효과를 기대할 수 있음.
 - HMT는 전분을 제한적인 수분(<35% w/w)함량에서 glass transition temperature 보다 높은 온도에서 처리하는 것으로 전분 입자내 분자의 물리적 재배열과 amylose-lipid complex 형성을 기대함.
 - 고압은 200 MPa 정도에서는 단백질 해리, 세포막의 파괴, 효소반응 속도의 변화 등이 일어나고 200~300 MPa에서는 효소의 가역적 불활성화가 일어나며, 300~400 MPa에서는 미생물과 바이러스의 사멸이 일어남으로 전분 입자내 분자의 물리적 재배열과 amylose-lipid complex 형성을 기대함.
 - 초음파는 주파수가 20 kHz를 넘는 음파로 1초에 수만 번 물을 진동시키기 때문에 전분 입자내 분자의 물리적 재배열과 amylose-lipid complex 형성을 기대함.
 - 균질처리의 경우 전분에 지방 혹은 유화제를 첨가한 후 강하게 교반하여 유화액을 만든 다음 고형화하여 amylose-lipid complex 형성을 기대함.
 - 쌀 전분의 전처리 공정을 통하여 cold water swelling granular starch (CWSGS)나 debranched starch (amylopectin의 amylose화)와 같은 쌀전분을 제조한 후 지질과의 결합 반응을 시도하였을 때 쌀전분-지질 복합체를 형성하기에 효과적인 것으로 기대함.



<전분의 아밀로오스와 아밀로펙틴의 구조 및 아밀로오스-지질 중합체 구조>

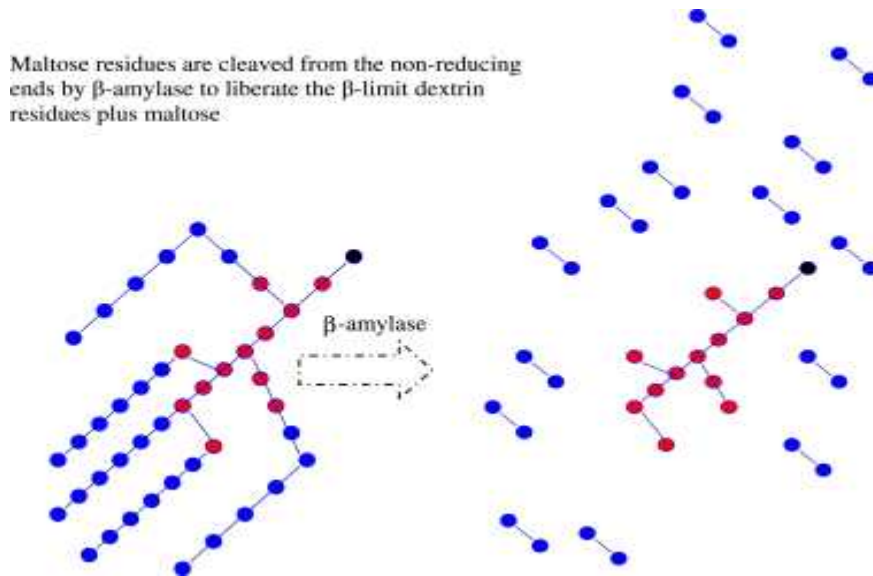
- 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 시료 확보 및 평가
 - 효소반응을 이용한 상업용 기능성 전분 소재 확보: Cycloamylose (Ezaki Glico, Japan), Etenia™ (AVEBE, the Netherlands), Promitor™ RS60와 RS7 (Tate & Lyle, Decatur USA) 등
 - Slow-digestible starch (SDS) 함량을 평가하여 새로운 기능성 쌀 전분에 대한 비교 지표를 마련(그림)



<Slowly digestible starch (출처: Mondlēz Nutrition Science)>

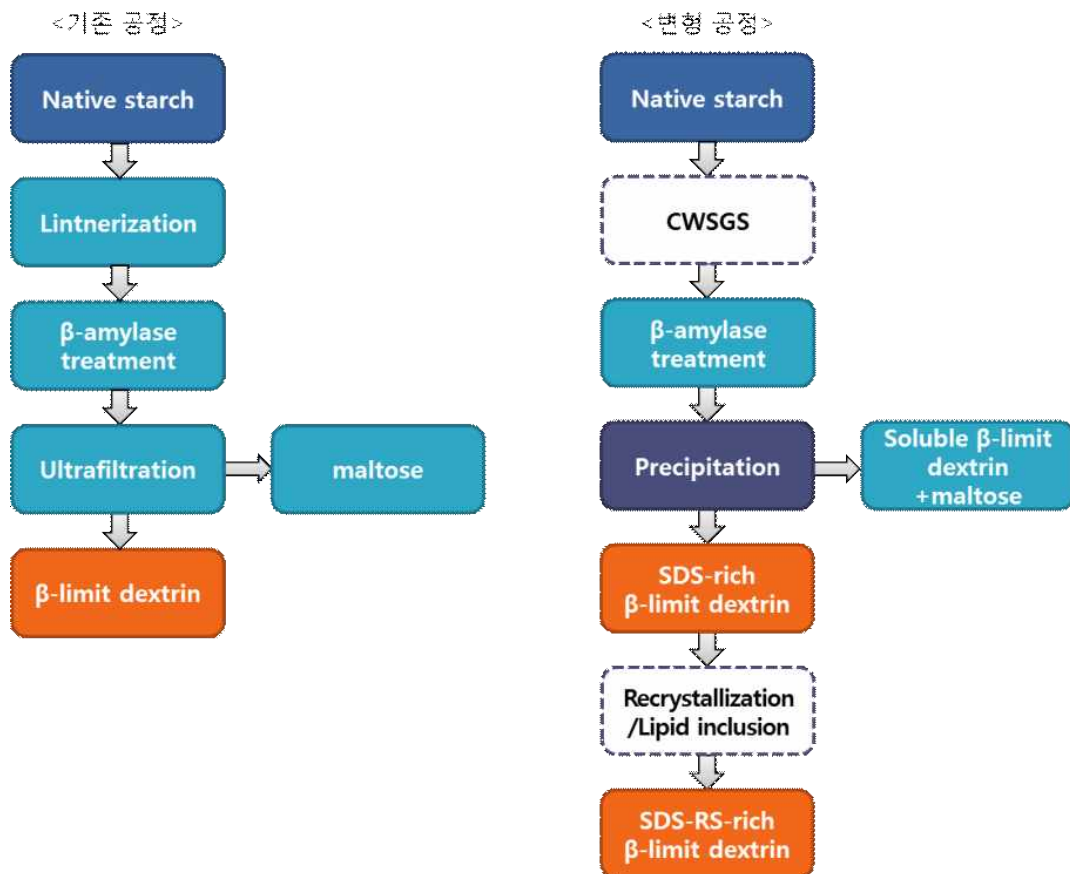
- 식품용 β -amylase계 효소의 적용시험을 통한 쌀 전분의 구조 변성
 - β -amylase가 비환원당으로부터 maltose (G2) 단위로 α -1,4 결합을 가수분해하면서 아밀로펙틴의 α -1,6 분지로부터 maltose (G2) 또는 maltotriose (G3) 등의 짧은 분지 사슬들이 남아있는 β -limit dextrin이 생성됨
 - β -limit dextrin은 비교적 큰 분자량에 짧은 가지 사슬들에 의해 침전되지 않는 특성을 이용하여 식품 및 산업용 부형제, 증량제, 냉·해동안정제, 음료의 현탁제, 또는 바이오접착제 등으로 사용될 수 있으나, SDS로서의 영양학적 기능성은 상대적으로 크게 부각되지 않음.

- β -amylase의 전분 가수분해물이 구조적으로 SDS 기능성을 가질 수 있다는 가설을 바탕으로 SDS함량이 높은 β -limit dextrin 제조할 예정임. 1) β -limit dextrin들의 짧은 분지 사슬들이 소화효소의 분해능을 저해하여 소화흡수율을 떨어뜨리는 점과 2) 아밀로펙틴의 긴 사슬들이 엉겨 붙어 침전되면서 용해도가 급격히 감소하여 소화흡수율을 저하시킨다는 가설이 보고됨.

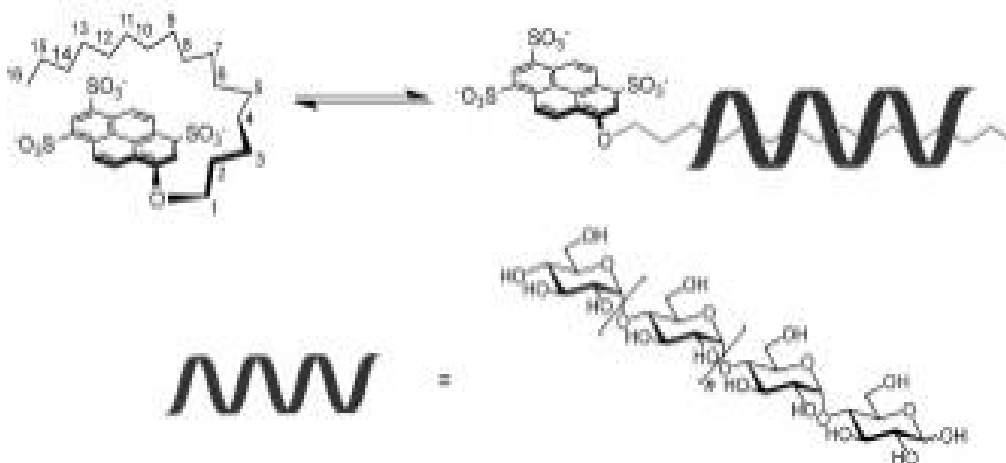


< β -limit dextrin의 형성(출처: Tester RF and Qi X., 2011)>

- SDS-rich β -limit dextrin 제조를 위한 반응 전·후 전분의 물리적 처리 공정 변형
 - 현재 시판되고 있는 Beta limit dextrin (P-BLDX, Megazyme, Wicklow, Ireland)은 긴 체인들의 침전을 제어하기 위해 약산처리한 옥수수 전분(lintnerized maize starch)을 β -amylase로 가수분해한 후 초원심분리기로 G2를 제거하여 제조되고 있음.
 - 본 연구에서는 아밀로펙틴의 긴 체인들로 구성된 SDS-rich 분획을 얻기 위해 β -amylase반응 전 lintnerization을 생략하고 분자량에 따른 용해도 차이를 이용하여 β -amylase 가수분해물로부터 SDS-rich 분획을 생성할 계획임.
 - 생성된 SDS-rich β -limit dextrin은 recrystallization 과정 또는 지질 중합체 형성 과정을 통해 추가적으로 resistant starch (RS) 함량을 향상시킬 수 있음. β -limit dextrin이 아밀로오스와 같이 소수성의 객체분자와 나선형 구조를 형성할 수 있다는 결과가 보고된 바 있음.
 - β -amylase 반응 전 쌀 전분의 용해도 및 β -amylase 반응을 용이하게 하기 위해 추가적으로 쌀 전분으로부터 유도된 cold water swelling granular starch (CWSGS)가 반응기질로 사용될 수 있음.
- 쌀 전분 유래 β -limit dextrin 또는 SDS-rich 분획을 포함한 클린라벨 제품 개발
 - 다이어트용 즉석스프, 영유아용 이유식을 위한 클린라벨 전분 소재로써 제품화 기술 개발



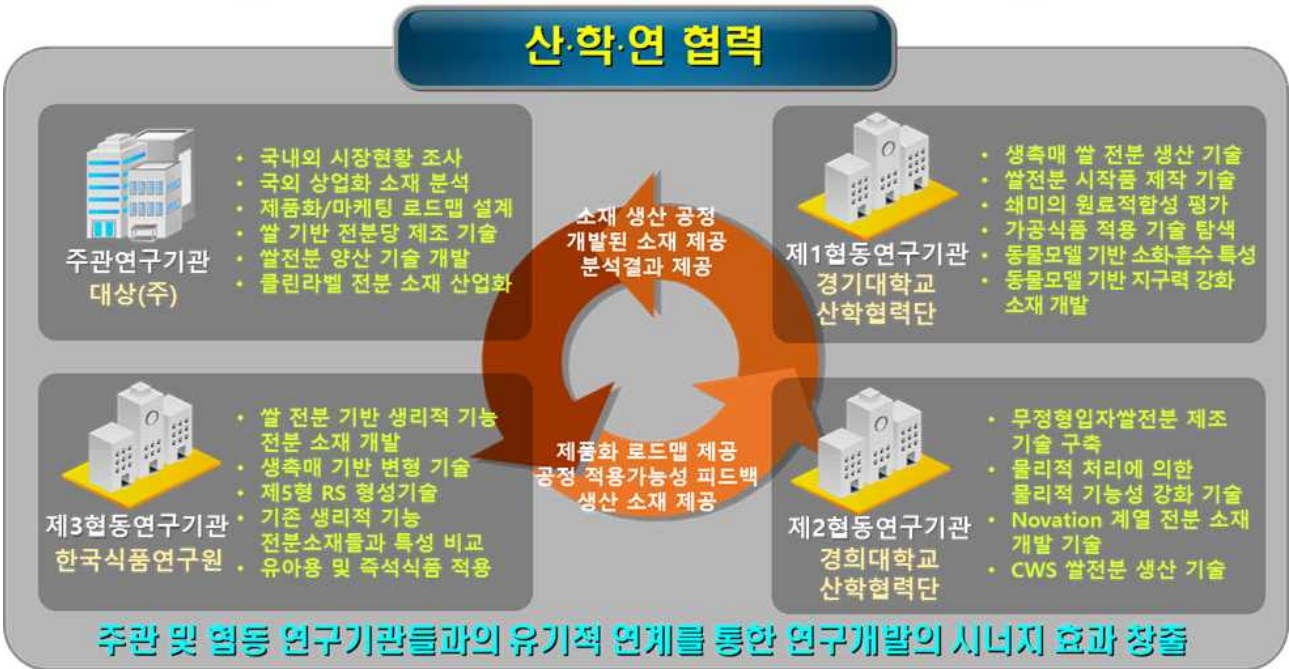
<β-limit dextrin의 기존 제조공정 및 변형 제조공정>



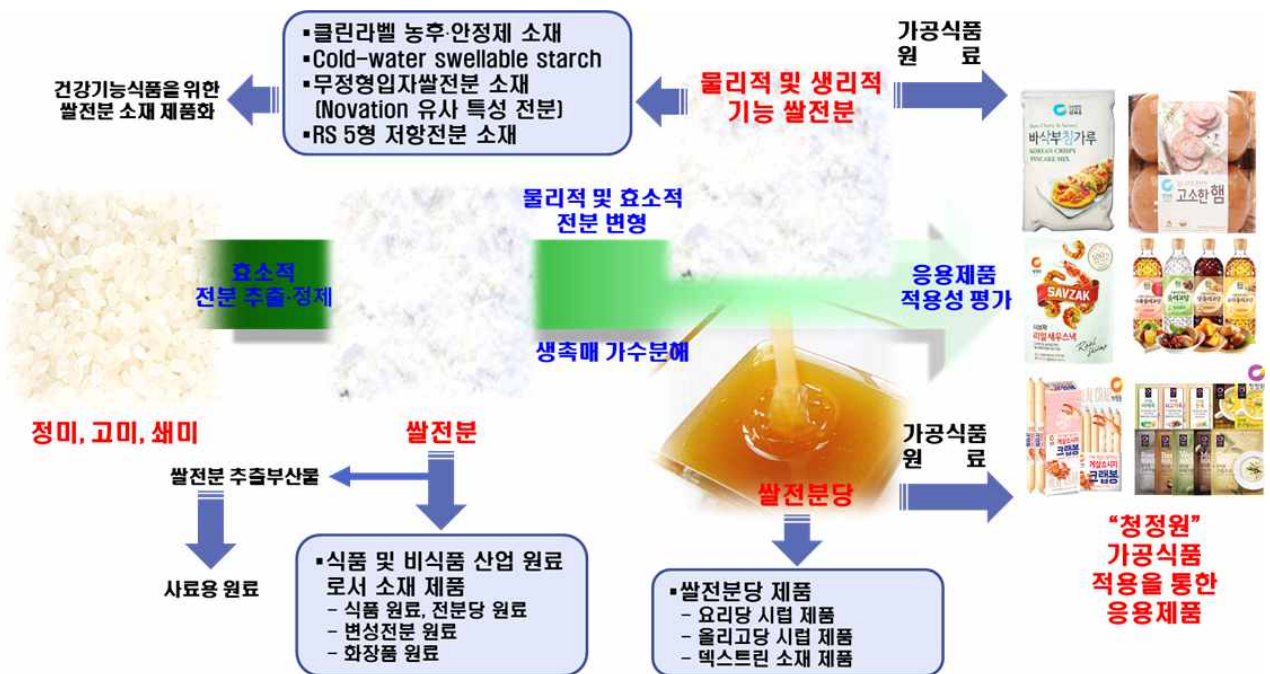
<α-1,4 나선형 글루칸의 소수성 코어에 결합한 양쪽친매성 probe(8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonic acid trisodium salt) (출처: Beeren et al., 2013)>

○ 주관기관과 협동기관들의 연구개발 연계방안

국내산 쌀/도정부산물을 활용한 물리적 및 생리적 기능 강화 클린라벨 쌀 전분/전분당 소재 개발과 제품화



○ 연구개발 대상 쌀전분 및 쌀전분당 소재들의 상품화 전략

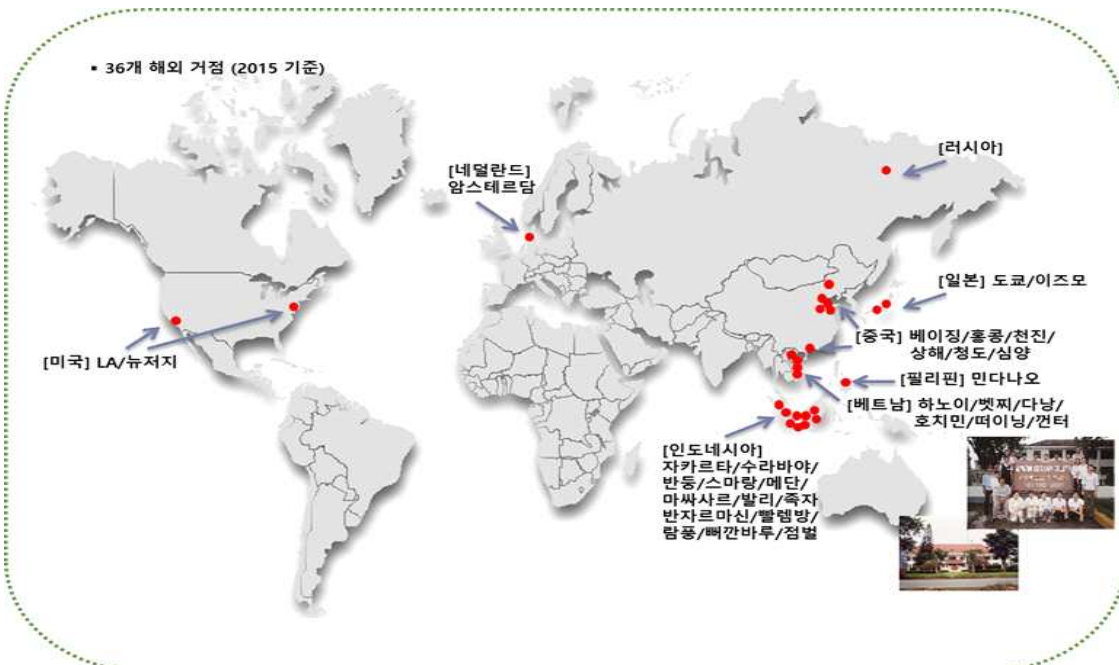


○ 연구개발 대상 쌀전분 및 쌀전분당 소재들의 사업화 전략

- 물리적 또는 효소적 가공 기술 기반의 클린라벨 소재가 현재의 전분 소재 트렌드이며 가공 적성 또한 기존 화학적 변성전분과 동일함을 홍보하여 연구개발자의 관심 유도
- 개발된 소재들을 청정원 등 자사 브랜드에 우선 적용을 통한 실 적용 사례 마련 및 홍보에 이용
- 참여한 각 연구 기관 및 당사 응용연구 역량 활용 개발된 소재에 대한 적용 레시피, 가공 적성 등 응용 solution 개발
- 국내외 학술대회 및 전시회, 박람회 참가를 통한 쌀 유래 클린라벨 소재에 대한 마케팅 활동
- 응용연구 자료를 활용한 국내외 식품 및 건강기능성 식품 연구개발자에 대한 판촉 활용
- Non-GMO 소재인 쌀의 장점 적극 홍보
- 국내 식품업체 소재로 적용



- 해외 사업기지(생산, 영업) 활용 수출 또는 현지 생산 가능



1. 단계별 전략

| 구분 | 내용 | 비고 |
|-----|---------------------------------|---------------------------|
| 1단계 | 홍보, 마케팅 통한 쌀전분, 쌀전분소재 인지도 향상 | 전시회, 소규모 세미나 등 |
| 2단계 | 국내 Target 업체 적용 및 매출 | TM, Solution, Application |
| 3단계 | Global 化 (해외 거점 이용 수출 또는 현지 생산) | TM, Solution, Application |

※ 국내 쌀전분 적용 가능 시장 (추정)

| 수요처 | 수량 (M/T) | 판매가 (원/kg) | 용도 | 비고 |
|--------------|----------|------------|--|--|
| 맥주 | 5,000 | 500 | 소맥전분 대체 - 증점용, 후배합 | OB, Cass, Hite |
| 화장품 | 250 | 1,100 | 타피오카/감자전분 대체 - 팩용 | 저알러지, 저자극성 - 내수 및 중국 수출용 |
| 떡, 가래떡 | 1,000 | 1,000 | 소맥전분대체 - 전분용출 방지 (10% 사용) | 송학식품 : 연 400톤 칠갑농산, 미정등 기타 : 연 600톤 |
| 배터믹스 | 100 | 1,000 | 쌀가루대체 - 일식튀김용 밀가루, 감자전분, 고구마전분, 옥수수 전분 대체 - 톱가스, 탕수육 등 | 외식 등 |
| 스낵 | 500 | 1,500 | 옥수수전분/밀가루 대체 또띠아, 마사쿤 대용 | 쌀스낵, 쌀나초 등 개발가능 |
| 쌀면 | 100 | 1,000 | 물성보완, 전분용출방지 | 농신 |
| 삼각김밥/ 냉장밥 | 50 | 1,500 | 전분노화방지, 수분이탈방지 매직파우더 대체 : 일본 수입 | 편의점 : BGF, GS25, 세븐일레브 등 |
| 제과/제빵 | 100 | 1,500 | 젤라틴, 난백대체 - 광택제 (케익용 미로와) | 동물성난백 대체, 피막형성 (베이커리 업체) |
| 색소 | 30 | 2,000 | 이산화티타늄 대체 - 백색색소 크랙방지 | 자일리톨겐(코티겐), 초콜릿볼 (롯데, 오리온, 해태, 대영식품) |
| 외식프랜차이즈 | 10 | 2,000 | 쌀피자 | 59쌀피자 |
| 계 | 7,140 | | | |

▪ 소맥전분 시장 : 글로벌 138만톤, 한국 1.5만톤 (맥주용 560원, 일반 700원, 신승식품)

2. 제조원가 및 GP율 추정

| 구분 | 쌀전분 | 쌀 클린라벨 소재 |
|------------|-----------|--------------|
| 제조원가(원/kg) | 450 | 기술 개발 후 추정 |
| 판매가(원/kg) | 500~2,000 | 3,000~4,000 |
| GP율(%) | 10~76 | 제조원가 추정 후 예상 |

3. 예상 매출액

| 구분 | 2020 | 2021 | 2022 | 2023 | 2024 | 계 |
|---------|------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 국내(백만원) | 600 | 1,400 | 3,000 | 4,000 | 5,000 | 14,000 |
| 해외(백만원) | | 500 | 1,000 | 1,200 | 1,500 | 4,200 |
| 계(백만원) | 600 | 1,900 | 4,000 | 5,200 | 6,500 | 18,200 |

제2장. 연구수행 내용 및 결과

제1절. 쌀을 이용한 쌀전분 소재화 기술 개발

1. 쌀전분 시장현황 및 제품 분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 전략 구축

1-1. 연구방법

가. 시장 조사

(1) 쌀전분 소재들의 국외 시장, 제품 및 기술 조사

“Global Rice Starch Industry Research, China Market Entry and Growth Opportunity 2019-2024” 및 “Global Food Starch Market” 보고서를 참고하여 쌀전분 국내외 시장 규모 및 동향을 파악하였다. 또한 국내외 제조사 홈페이지 및 문헌 검색을 통해 정보를 수집하였다.

(2) 클린라벨 전분의 분류와 세계시장 규모 파악

“Clean Label Starches market report, 2014” 및 “CWS(Cold Water Swelling)Starches, 2017, S. K. Patil社” 보고서를 참고하여 클린라벨 전분 세계시장 규모와 동향을 파악하고, 국외 전분제조사 홈페이지 및 Google 검색, 제조사별 특허를 분석 하여 제품현황을 조사하였다.

나. 쌀전분 추출 및 분석

(1) 재료

본 연구에서 사용한 쌀의 품종은 2017년 추청미를 사용하여 알칼리 추출하여 시료로 사용하였고, 국내산 옥수수 생전분은 대상(주) 제품을 사용하였다. KRS 쌀 전분 시리즈는 마쓰다니(주) 제품을 사용하였다.

(2) 쌀전분의 알칼리 추출

쌀전분은 Fig. 1-1과 같이 알칼리 추출법에 의해 실시하였다. 0.2% NaOH 용액을 가하여 상온에서 24시간 침지하였다. Pin mill로 분쇄 후 진동체에 의해 쌀과 유액을 분리하였다. 탈수기

(800rpm)를 이용하여 전분과 단백질을 분리하였다. pH를 조정하여 전분을 중화한 후 전분을 수세, 탈수하고 건조 및 분쇄하여 쌀전분 시료를 획득하였다.

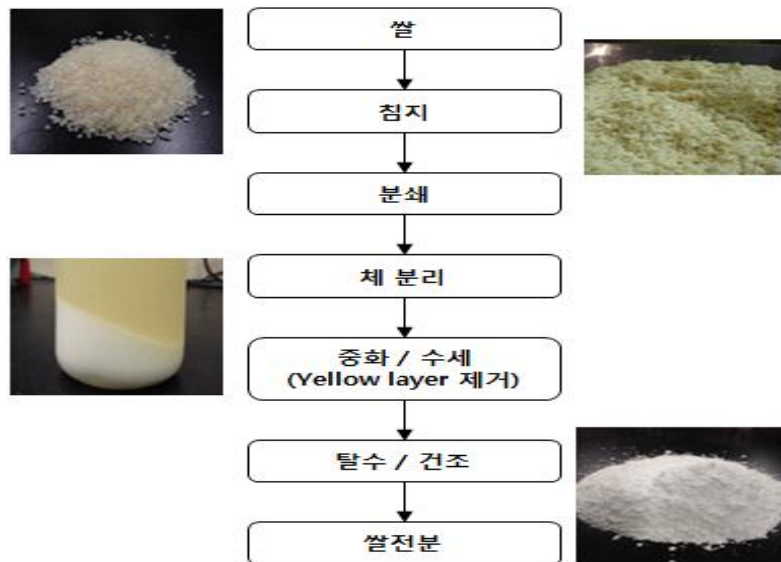


Fig. 1-1. Manufacturing process of alkali-treated rice starch

(3) 조단백 정량

켈달법에 의해 분석을 시행하였다.

(4) 조회분 정량

시료를 도가니에 채취하여 550℃로 연소하여 유기물을 제거하고 잔존하는 무기물 무게를 측정하여 회분함량을 구하였다.

(5) 전분가 측정

전분의 가수분해는 효소분해법으로 시행하였고 효소를 이용하여 순수한 전분을 수용성으로 전환시킨 후 고형분이나 적정법을 이용하여 전분량을 구하는 것이다. 여지를 100℃에서 2시간 건조 후 데시케이터에 10분간 방냉하여 무게를 측정하였다. 시료를 분쇄하여 수분측정기를 이용하여 수분측정 후 시료를 약 2g을 칭량하여 삼각플라스크에 담았다. 순수 100ml을 첨가 후 pH 6.0으로 조정하였다. 액화효소를 2ml 첨가 후 100℃ 워터배스에 넣고 15분간 끓였다. 무게를 측정한 여지에 효소분해한 시료를 진공여과하고 잔류물을 순수로 세척하였다. 여과한 여지를 100℃ 건조기에서 2시간 건조한 후 데시케이터에 10분간 방냉 후 무게를 측정하여 전분가를 계산하였다.

$$\text{전분가(\%)} = 1 - \frac{(\text{건조한 여지무게} - \text{공여지무게}) \times (100 - \text{수분})}{\text{시료무게}(DS\%)} \times 100$$

(6) RVA 특성 측정

온도에 따른 전분 현탁액의 점도 변화를 알아보기 위하여 RVA(Rapid Visco Analyzer, RVA 4500, Perten)을 이용하여 다음과 같이 측정하였다. 전분현탁액의 온도를 50℃에서부터 98℃까지 가온하여 전분의 호화개시온도와 최대 점도를 측정하고 95℃에서 2분간 유지하며 최저점도를 측정하여 전분입자의 붕괴정도를 측정한 후 50℃까지 냉각하여 냉각 온도를 유지하면서 전분 호액의 노화 등과 같은 변화를 측정하였다.

다. 클린라벨 전분의 물성 측정

(2) B형점도

전분 무수물계산 4%의 액상을 제조 후 pH 5.5조정하여 호화장치에서 95℃, 20 분간 반응시킨다. 반응 후 얻어진 호액을 50℃, 30℃로 식힌 후 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(3) 내열성

제조된 호액을 내열 파우치에 넣은 후 121℃에서 10분간 레토르트 후 50℃, 30℃로 식혀 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(4) 내전단성

제조된 호액을 균질기(Homogenizer)를 이용하여 4000rpm에서 30초간 교반 후 50℃, 30℃에서 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(5) 내산성

전분 무수물계산 4%의 액상을 제조 후 pH 3~4로 조정하여 호화장치(95℃, 20분)에서 호액을 제조한 다음 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(6) 상온점도

전분 무수물계산 4%의 액상을 제조 하여 800rpm에서 5분간 교반 후 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(7) 냉수가용도

전분 1g을 물 25ml에 넣고 10초간 손으로 가볍게 흔들어 준 다음 shaking incubator에서 25℃, 200rpm으로 5분간 교반, 4000rpm에서 40분간 원심분리 후 상등액을 취하고 다시 반응관에 20ml의 물을 추가하여 shaking incubator에서 25℃, 200rpm으로 5분간 교반, 다시 한 번 상등액을 취한다 취한 상등액은 dry oven에서 110℃로 over night하여 건조해 줌.

(8) 수분흡수력

전분 1g을 물 40ml에 넣고 10초간 손으로 가볍게 흔들어 준 다음 반응관을 1시간동안 정치, 그 후4000rpm에서 40분간 원심분리하여 전분층(하단)과 물층(상단)을 관찰하여 물층을 제거해 줌, 전분층이 담긴 반응관의 무게를 측정하고 반응관을 dry oven에서 110℃ over night하여 건조해 줌.

1-2. 연구결과

가. 시장 조사

(1) 쌀전분 소재들의 국외 시장, 제품 및 기술 조사

① 쌀전분 국내외 시장 규모

쌀전분은 옥수수전분, 타피오카전분 등과 더불어 전분 원료 중의 하나이다. 쌀전분의 세계시장규모는 2017년 기준 165백만불 정도로 추정된다. 2024년에는 CAGR 5.88%의 252백만불 정도로 예상하고 있다. 국외 시장을 보면 그림 3-1과 같이 쌀전분 판매량은 점차 증가하고 있는 추세이며 2017년에는 성장률이 9.19%로 높은 편을 기록했다. 쌀전분 시장을 주도하는 기업의 판매량은 그림3-2와 같다. Beneo, Ingredion, Bangkok starch가 대표 업체로 시장을 리딩하고 있다. 쌀전분은 다른 전분들과는 달리 쌀이 가지는 특유의 특성으로 저알러지, 글루텐 프리, 보습성 등의 장점을 가지며 그 용도는 글루텐프리, 유아식 및 화장품용 프리미엄 제품에 적용 확대되는 추세이다.

국내 쌀전분 시장을 보면 쌀전분 생산업체가 전무하며 수입에 의존하고 있는 실정이다. 사용량은 연간 20톤 규모로 추정되며 쌀과자나 떡류, 고기 염지제 등의 용도로 사용중이다. 쌀에 대한 이미지는 좋으나 높은 가격과 Application의 부재로 인해 시장이 다른 전분에 비해 부족한 실정이다. 그러나 글루텐 프리, 클린라벨 등 소구점을 강조하여 프리미엄 제품군 확대에 따른 신규 시장에 대한 기대감이 높은 편이다.

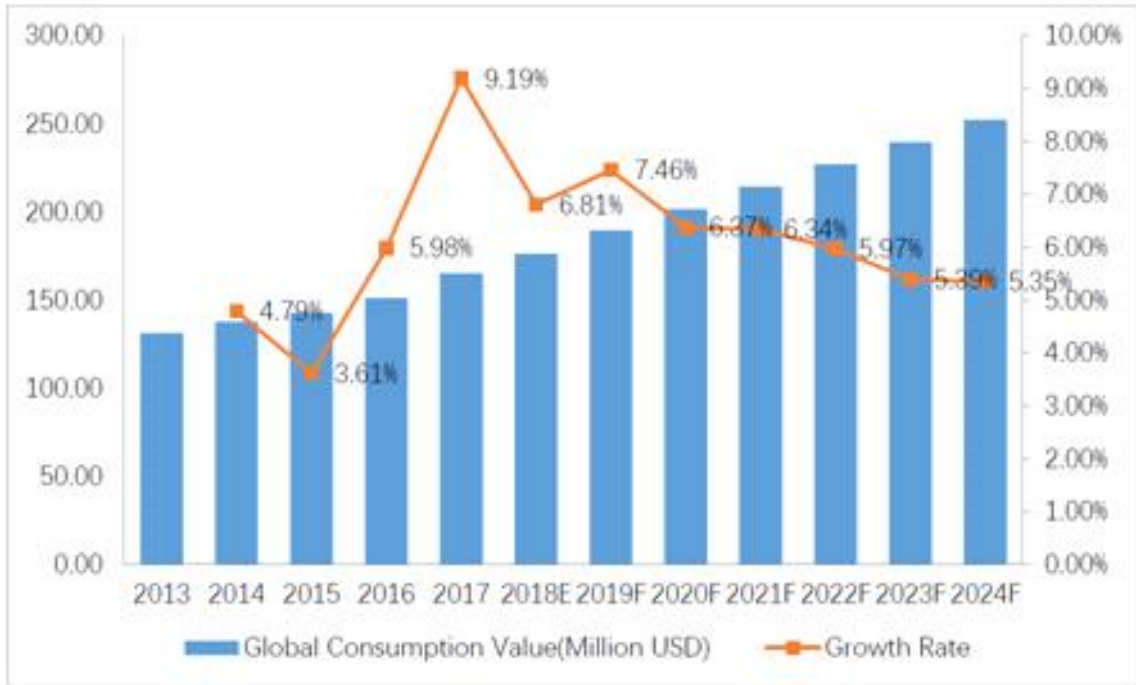
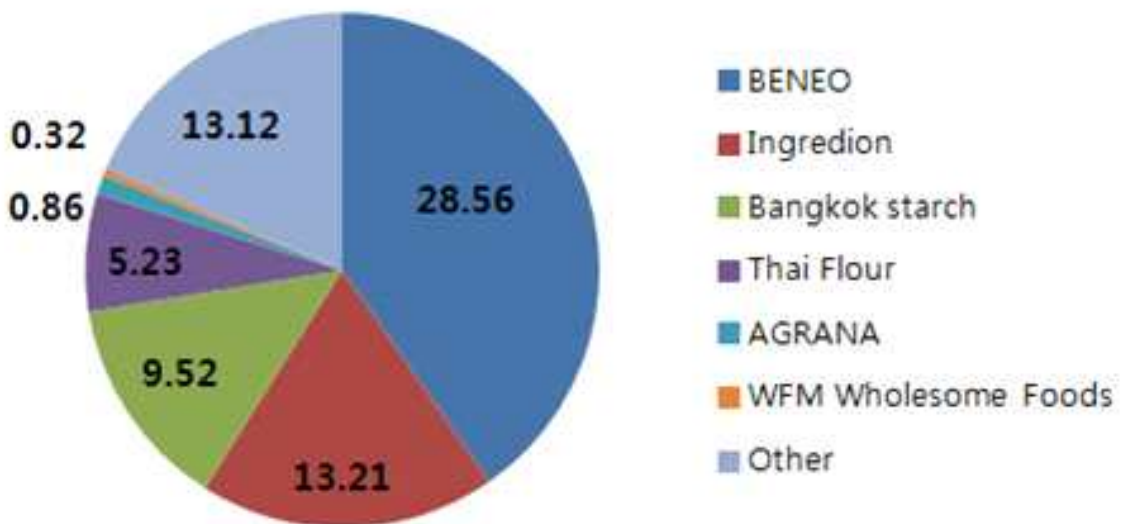


Fig. 1-2. Worldwide Rice Starch Sales Trend 2013-2024 (Million US\$)



(출처 : Global Rice Starch Industry Research 2018 by QYResearch)

Fig. 1-3. Global Rice Starch Sales 2017 (K MT)

쌀전분 국외시장을 지역별 판매량을 Table 1-1에 나타내었다. 유럽연합, 미국, 중국, 일본, 한국 순으로 시장이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Table 1-1. Trends in sales of rice starch by region 2013-2018(K MT)

| | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | 2018E |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Europe | 21.53 | 23.52 | 25.63 | 27.63 | 29.63 | 30.52 |
| USA | 16.07 | 16.66 | 16.92 | 17.32 | 18.46 | 19.45 |
| China | 11.02 | 12.22 | 12.86 | 13.65 | 14.32 | 14.86 |
| Japan | 4.04 | 4.39 | 5.21 | 5.41 | 5.95 | 6.31 |
| Korea | 3.52 | 3.56 | 3.96 | 4.21 | 4.35 | 4.53 |
| Southeast Asia | 3.22 | 3.45 | 3.2 | 3.52 | 3.66 | 3.94 |
| Central and South Africa | 2.26 | 2.22 | 2.3 | 2.26 | 2.46 | 2.6 |
| Middle East and Africa | 1.63 | 1.86 | 1.99 | 2.11 | 2.46 | 2.6 |
| India | 0.22 | 0.3 | 0.21 | 0.26 | 0.29 | 0.31 |
| Other | 3.79 | 4.22 | 4.3 | 4.71 | 4.79 | 5.29 |
| Total | 67.3 | 72.4 | 76.58 | 81.08 | 86.17 | 90.25 |

쌀전분 소재시장은 유형별로 식품용 쌀전분 시장이 50% 수준이며 의학용, 화장품용 순으로 산업용 쌀전분 시장이 형성되어 있다(Table 1-2).

Table 1-2. Rice starch market by type(K MT) & (Million US\$)

| 구분 | 2013 | | 2017 | | 2024 | |
|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|
| | 중량 | 금액 | 중량 | 금액 | 중량 | 금액 |
| 식품용 | 49.23 | 101.30 | 64.00 | 129.21 | 88.30 | 199.98 |
| 산업용 | 18.07 | 30.15 | 22.17 | 35.94 | 28.18 | 52.24 |
| Total | 67.30 | 131.45 | 86.17 | 165.15 | 116.48 | 252.22 |

② 쌀전분 소재 제품 현황

국내외 유통되는 쌀전분 제품현황과 일반 물리적 특성을 Table 1-3에 나타내었다. 세계적인 전분 업체인 Ingredion은 2017년 Sun flour industry를 인수 후 쌀전분 및 쌀가루 사업을 확장하였다. 또한 클린라벨 NOVATION라인의 NOVATION 8300, 8600은 쌀전분 베이스 제품군으로 알

려져있다. 쌀전분의 대표 업체인 Beneo의 쌀전분은 REMY브랜드로 여러 제품군을 보유하고 있다. 태국 업체로 Bangkok starch와 Dynasty Food Products 등에서 쌀전분을 판매하고 있으며 그 외 중국 업체들도 쌀전분을 보유하고 있다.

Table 1-3. Status rice starch product

| 제조업체 | 제품명 | 전분 | 조단백 | 수분 | 조지방 | 회분 | pH | 백도 | 기타 |
|---------------------------------|-----------------------|--------|----------|--------|---------|---------|---------|-----------|-----------------------------|
| Penford (Ingredient) (미국) | Penpure 37 | 97% 이상 | | 14% 이하 | | | 5.5-7.5 | 90% 이상 | - |
| BENE0 (독일) | REMY B7 | 97% 이상 | 1.0% 이하 | 14% 이하 | 0.1% 이하 | 0.6% 이하 | 6.0-7.5 | - | - |
| | Remyline XS-B | 97% 이상 | 0.55% 이하 | 14% 이하 | 0.1% 이하 | 1.0% 이하 | 6.0-7.5 | - | Waxy rice |
| KREMER (독일) | Rice starch | 97% 이상 | 1.0% 이하 | 14% 이하 | 0.1% 이하 | 1.0% 이하 | 5.5-7.5 | - | - |
| Bangkok Starch Industrial (태국) | Rice starch | 97% 이상 | 0.35% 이하 | 14% 이하 | 0.2% 이하 | 0.5% 이하 | 5.5-7.5 | - | Peak Visc. (8% Solid) 500BU |
| Dynasty Food Products (태국) | Rice starch | 97% 이상 | 0.75% 이하 | 14% 이하 | - | 0.5% 이하 | 5.0-7.0 | 낮 97.0 이상 | SO2 10mg/kg/ds |
| | Glutinous Rice starch | 97% 이상 | 0.75% 이하 | 14% 이하 | - | 0.5% 이하 | 5.0-7.0 | 낮 97.0 이상 | SO2 10mg/kg/ds |
| Golden Harvest Agriculture (중국) | Gabiosta | 97% 이상 | 0.5% 이하 | 14% 이하 | 0.2% 이하 | 0.6% 이하 | 6.0-7.5 | 90% 이상 | SO2 50mg/kg/ds |

③ 쌀전분 적용 주요 제품

쌀전분이 적용된 식품 제품을 국내 및 해외 제품군으로 조사해보았다. 국외 제품에서는 대륙 별로 보면 유럽에서 가장 많이 제품을 출시하였으며 국가순으로는 미국이 1,939개로 가장 많은 제품을 출시하였다. 한국의 제품 수는 48개로 전체 국가 중 39위를 차지하였다.

제품 카테고리별로 보면 베이커리 적용 제품이 가장 많았으며 최근에는 HMR 시장 트렌드에 따라 간편식의 출시도 증가하는 추세를 보였다. 제품 컨셉으로는 알레르기 유발 감소 및 글루텐 프리가 대다수였다. 쌀전분 적용 해외 제품 추이는 Fig. 1-4과 Fig. 1-5에 나타난 바와 같다.

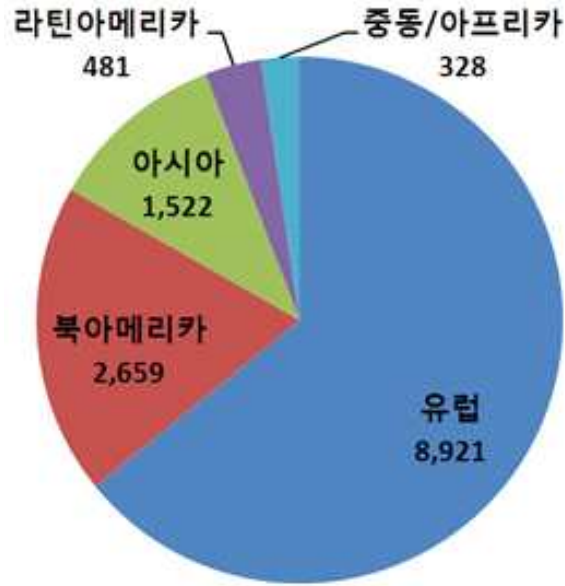


Fig. 1-4. Number of products applied to rice starch by continent

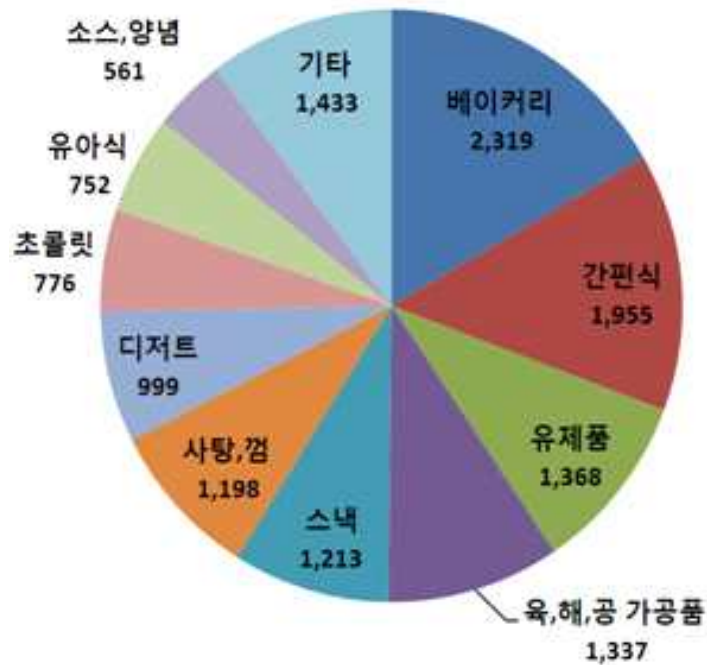


Fig. 1-5. Number of products that apply rice starch by category

현재 국내에서 찰전분이 적용된 제품군을 조사하여 직접 구매하여 원재료 및 용도 파악을 실시하였다. 찰전분 외에 옥수수전분, 감자전분, 타피오카 전분이 사용된 제품은 많지만 찰전분이 적용된 제품군은 47개 정도로 집계되었다. 이 중 혼합제제 형식의 믹스 제품은 18개였으며 이들은 찰전분에 유화제 및 정백당을 섞어 사용되었다. 제품군들은 베이커리, 간편식, 디저트 등에 적용된 제품군이였다. 찰전분 적용 국내 제품을 아래 Table 1-4에 제시하였다.

Table 1-4. Domestic rice starch applications

| 제품 이미지 | 제품 성분표 | 제품 내용물 | 제품 | 회사 | 카테고리 | 쌀전분 혼입형태 |
|---|---|---|---|--------------------|-------------|--------------------------|
|  |  |  | Eggbread Mix | Samyang | 베이커리류 | 혼합제제 중 쌀전분 함유 |
|  |  |  | Vanilla Caramel Almond & Chocolate Almond Mini Ice Cream Bars | Häagen-Dazs | 디저트 & 아이스크림 | 초콜릿 소스 중 쌀전분 함유 |
|  |  |  | Baby Formula Milk Mix | Maeil Dairy | 유아식 | 쌀 전분 |
|  |  |  | Ultra Big Johnsonville Hot Dog | Emart | 간편 조리 식품 | 혼합제제 중 쌀전분 함유 |
|  |  |  | Choco Cake Mix | Samyang | 베이커리류 | 혼합제제 중 쌀전분 함유 |
|  |  |  | Cream Cheese Cake Mix | Samyang | 베이커리류 | 혼합제제 중 쌀전분 함유 |
|  |  |  | Rainbow Chewy Dragees | Perfetti Van Melle | 사탕 & 껌 | 쌀 전분 |
|  |  |  | Glutinous Rice Cakes Filled with Grains | Jeongnam Nonghyup | 베이커리류 | 혼합제제 중 인산이전분 (합쌀전분)분당 함유 |
|  |  |  | Yogurt Chewy Dragees | Perfetti Van Melle | 사탕 & 껌 | 쌀 전분 |

(2) 클린라벨 전분의 분류, 세계 시장 및 제품 조사

① 클린라벨 전분의 분류와 세계 시장

클린라벨 전분은 Fig. 1-6와 같이 크게 물리적가공전분과 효소가공전분으로 나뉘며 물리적가공전분에는 alcohol/alkali법, spray drying법으로 전분 입자를 팽윤시키는 냉수가용성전분(cold water swelling starch, CWS)이 있으며, 냉수가용성전분은 α -전분의 냉수에서 영킴 현상과 점도가 발현되지 않는 현상을 보완할 수 있는 장점을 가지고 있다. 습열처리전분으로는 HMT(heat moisture treatment), ANN(annealing) 처리 방법을 통해 생전분이 갖지 않는 내열, 내산성등의 물성을 제공하는 물리적 처리 전분이 있다. 또한, 효소가공전분 중 소화흡수를 지연시켜 혈당상승이 완만하게 되며 포만감을 유지시켜 주는 지소화성전분(slowly digested starch)과 지방대체제와 냉장식품 등에 사용될 수 있는 열가역성전분(Thermoreversible starch)이 있다. 클린라벨 분류와 같이 전분·전분당 기술 개발을 통해 국내산 쌀도 클린라벨로써 원하는 기능성과 물성을 제공할 수 있을 것으로 사료되었다.

“Clean Label Starches market report, 2014” 보고서에 따르면 Global 클린라벨 시장규모는 1,600억 원 규모에 이르며 그 중 물리적 변성 전분규모는 약 1,000억원, 냉수가용성전분은

500억원, 효소변성전분은 100억원의 규모를 가지고 있는 것으로 보고되어 있었다. Fig. 1-7에서 처럼 클린라벨 전분 시장은 매년 증가하고 있으며 이는 깨끗하고 건강한 이미지의 식품소재 트렌드가 제품생산과 소비에도 영향을 주는 것으로 파악되었다.

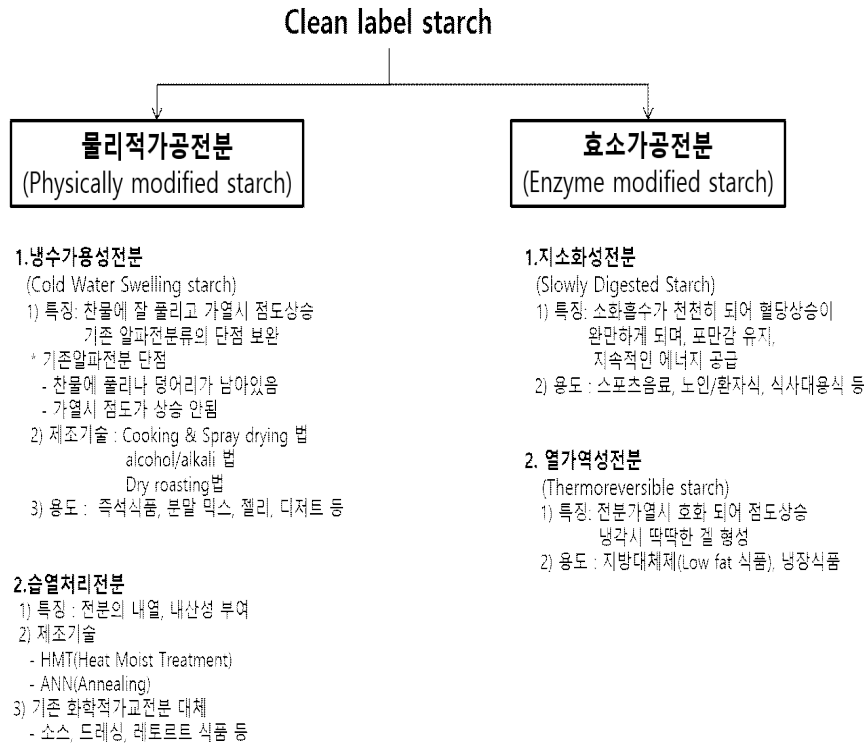


Fig. 1-6. Classification of clean label starch

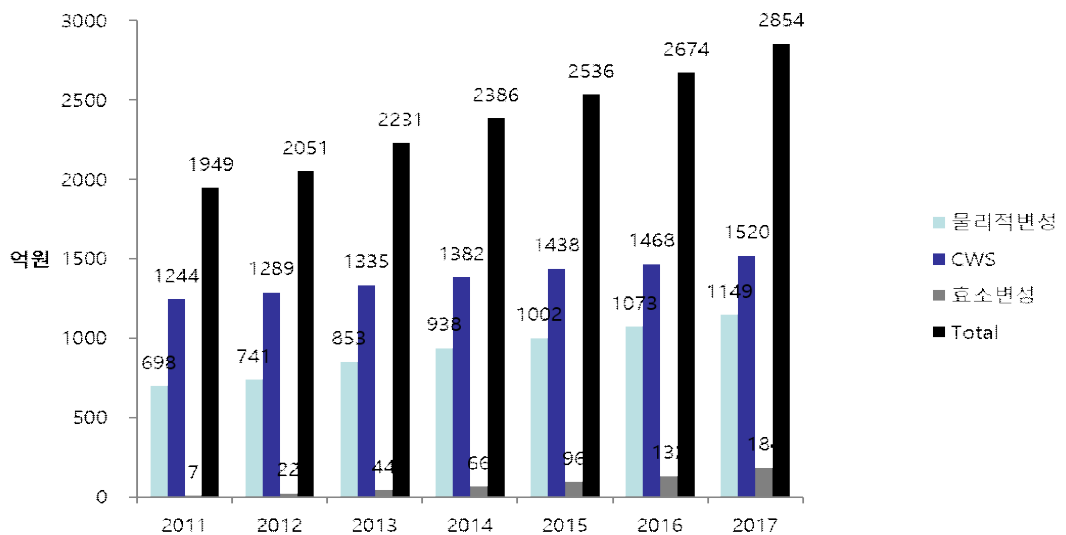


Fig. 1-7. Annual market size clean label starch

② 클린라벨 전분 제조업체 현황

주요 클린라벨 전분 제조사는 인그리디언(Ingredion), 테잇앤라일(Tate&Lyle), 카길(Cargill), 아베베(Avebe), 엠슬란드(Emsland)등 이며, 제조 원료는 찹옥수수, 옥수수, 타피오카, 감자, 찹쌀, 쌀, 완두콩으로 다양하다. 특히 제조한 클린라벨 전분의 용도는 변성전분을 대체하며 수프, 소스, 드레싱, 요거트, 제빵, 제과, 아이스크림 등의 제품에서 냉수가용성, 증점효과, 질감개선, 냉해동안정성 등을 부여하는 용도로 사용되고 있다. 이러한 해외 제조사에서 물리적 가공 처리를 할 때 Spray-dry법을 사용하는데 이는 전분 입자의 신속한 팽화와 건조가 동시에 일어나 제조 공정 과정이 단축되고 높은 점성과 수분흡수력을 갖는 물성의 전분의 제조가 가능한 이점이 있기 때문일 것이다. 또한, 제조사 중 Ingredion社는 시장 점유율을 90%이상 차지하고 있으며 2015년 Penford社를 인수하며 점유율을 더욱 굳건히 유지하고 있다(Table 1-5).

Table 1-5. Key manufacturer product status

| 구분 | Ingredion | Tate&Lyle | Avebe | Penford | Emsland |
|-------|---------------------------------------|---|----------------------------|---------------------------|------------------|
| 상품명 | Novation / Homecraft Ultrasperse 40여종 | CLARIA® Essential, CLARIA® Plus, CLARIA® Elite Claria® Bliss Claria® Instant 340, 360 | Etenia | PenPure / PenNovo PenPlus | Empure 36종 |
| 기술 구분 | 물리적처리 / 효소처리 / CWS | 물리적처리 / CWS | 물리적처리 / 효소처리 | 물리적처리 효소처리 / CWS | 물리적처리 |
| 출시 | 2001년 | | 2007년 | 2012년 | 2011년 |
| 원료 | WC, T, P, WR | WC | P | P, C, R, T | P, Pea |
| 응용 분야 | 변성전분 대체 | 요거트, 수프, 소스, 드레싱 등 | Gelatine 대체 요거트, 젤리, 케이크 등 | GlutenFree 아이스크림, 소스 등 | 수프, 소스, 스넥, 베이커리 |
| 기타 | 시장 점유 90% 이상 | | Ingredion과 Cross License | Ingredion 에 인수 합병(2015년) | |

* WC: 찹옥수수, C: 옥수수, T: 타피오카, P: 감자, WR: 찹쌀, R: 쌀, Pea: 완두콩

Table 1-6.은 클린라벨 전분 시장의 90%이상을 점유하는 Ingredion社제품을 리스트 업 한 표이다. ELIANE, HOMECRAFT, ULTRA-SPERSE, NOVATION 브랜드를 앞세워 다양한 원료 소재로 클린라벨 전분을 제조하고 있다. 특히, 제품 브랜드 별로 증점, 질감개선(바삭함, 부드러움), 안정성등의 특성을 넘버링하여 다양한 제품과 응용분야를 제시하고 있어 구매처/구매자에게 선택의 다양함을 제공하고 있다.

Table 1-6. List up of Ingredient products

| 제품명 | 원료 BASE | 특징 | 응용분야 |
|-------------------------|---------------------------|--|--|
| ELIANE 100 | Potato | Fast Drying, Texture Improvement, Water Binding | Soups, Noodles, Pasta, Pet foods |
| ELIANE VE 420 | Waxy Potato | Gravy Viscosity | Pet Foods, Gravies |
| HOME-CRAFT Create 730 | Wheat | Thickener | Sauces, Gravies |
| HOME-CRAFT Create 765 | Waxy Wheat | Fat Replacer, Thickener | Baked Goods, Sauces, Gravies |
| HOME-CRAFT Create 860 | Rice | Thickener | Baby Foods, UHT Foods, Soups, Frozen |
| HOME-CRAFT Create GF 10 | Rice/Tapioca | Gluten-Free | Baked Goods |
| HOME-CRAFT Create GF 20 | Rice/Tapioca | Gluten-Free | Baked Goods |
| HOME-CRAFT Gold | Waxy Wheat/ Waxy Maize | Thickener | Sauces, Gravies, Frozen Chilled |
| HYLON VII | High Amylose Corn | Gelling, Texture Enhancement(Crispy/crunchy) | Batters and Breadings, Confections |
| N-HANCE 59 | Potato | Purge and Yield Control | Meat, Fish |
| NOVATION 1600 | Potato | Texture Enhancement (Crispy/crunchy) | Breadings, Pet Foods, Formed Meat |
| NOVATION 2700 | Waxy Maize | Controls Expansion, Aids in Oil Retention | Extruded Fish Pellets |
| NOVATION 3300 | Tapioca | Thickener, Texture Enhancement (Crispy/crunchy) | Baby Foods, Dairy, Pet foods, Fillings |
| NOVATION 3600 | Tapioca | Gelling, Thickener/Texturizer | Confections, Spreads, Dips |
| NOVATION 4300 | Waxy Maize | Binding/Extrusion Aid | Semi-moist Pet Foods |
| NOVATION 5300 | Waxy Maize | Thickener/Texturizer | Fillings, Sauces, Gravies, Dressings, Spreads |
| NOVATION 5600 | Waxy Maize | Thickening, Mouthfeel Enhancement, Texturizers | Beverages, Dairy, Fillings, Sauces, Gravies |
| NOVATION 8300 | Rice | Thickening, Mouthfeel Enhancement | Baby Foods, Jarred/UHT Foods, Breadings, Beverages, Dairy, Fillings, Sauces, Soups |
| NOVATION 8600 | Waxy Rice | Thickener | Sauces, Gravies, Frozen Chilled |
| NOVATION 9230 | Waxy Maize | Thickener | Baby Foods, Fillings, Soups, Sauces Jarred/UHT Foods |
| NOVATION 9460 | Waxy Maize | Thickener | Soups, Sauces, Instant Dry Mix |
| NOVATION 9560 | Waxy Maize | Thickening/Mouthfeel Enhancement | Baked Goods, Beverages, Sauces, Gravies, Baby Foods, Dairy, Fillings, Sauces, Soups Jarred/UHT Foods |
| NOVATION Endura 0100 | Waxy Maize | Thickener, Texturizer, Bake Stability-Cook-up | Baby Foods, Dairy, Fillings, Sauces, Soups Jarred/UHT Foods |
| NOVATION Indulge 3320 | Tapioca/Waxy Maize | Thickener/Texturizer | Dairy Products |
| NOVATION Indulge 3340 | Tapioca/Potato | Thickener/Texturizer | Dairy Products |
| NOVATION Prima 300 | Waxy Maize | Thickener/Texturizer, Texture Enhancement(Chevy Candies) | Baby Foods, Sauces, Gravies, Soups, Spoonable dressing, Confections, UHT Foods |
| NOVATION Prima 600 | Waxy Maize | Thickener, Texturizer | Sauces, Gravies, Frozen Chilled, Meat |
| ULTRA-SPERSE A | Waxy Maize | Fill Viscosifier | Soups Shelf Stable |

나. 해외 제조사 냉수가용성전분 제품 분석

Ingredion社의 대표적인 물리적 처리 제품(NOVATION 2300)을 입수하여 Bravender amylo graph 점도, B형점도, 내산성, 내전단, 내열성을 측정하였다. NOVATION 2300제품은 찹옥수수를 이용해 만들어진 클린라벨 전분이며 백색도 74.6, pH 6.2, 전도도 179.6, 회분은 0.2를 나타내었다. 먼저, Bravender 점도를 알아보기 위해 pH를 각각 중성, pH4, pH3의 용액을 만들어 분석을 진행하였고 그 결과 모든 pH에서 점도가 상승하는 시작점이 같은 것을 알 수 있었다. 그러나 중성과 pH4일 때는 시간이 지남에 따라 점도를 완만하게 유지하는 것을 알 수 있었으나 pH3에서의 점도 패턴은 초기에 최대 점도를 찍고 그 후 급격하게 점도가 떨어지는 것을 관찰하였다. 이어서 각각의 pH로 4% 농도 B형점도, 전단성, 내열성을 관찰한 결과 4% 호액 상태일 때는 중성에서 335cPs, pH4에서 455cPs, pH3에서 585cPs의 점도로 pH가 낮을수록 B형점도가 상승했으며 4000rpm으로 30초간 내전단을 관찰한 결과 중성과 pH4에서 483cPs, 623cPs로 점도가 상승했으며, pH3에서는 580cPs로 완만한 점도를 유지했다. 내열성 측정에서는 121℃, 10분간 레토르트하여 각각의 pH에서 점도를 관찰하였는데 중성에서는 294cPs로 호액 상태일 때보다 오히려 점도가 감소하는 것을 보였으며, pH4와 pH3에서는 각각 453cPs, 545cPs로 호액상태일 때와 비슷한 점도를 나타내었다(Fig. 1-8). 각각의 pH에서 B형점도 패턴 결과 NOVATION 2300제품은 비교적 낮은 pH4~3에서 원만한 점도를 유지했으므로 내전단과 내열성있는 것으로 판단되며 pH가 낮은 상품의 점도를 유지하기에 좋은 제품이라 생각된다.

| 원료Base | 백색도 | pH | 전도도 | 회분 |
|-----------|------|-----|-------|-----|
| Waxy Corn | 74.6 | 6.2 | 179.6 | 0.2 |

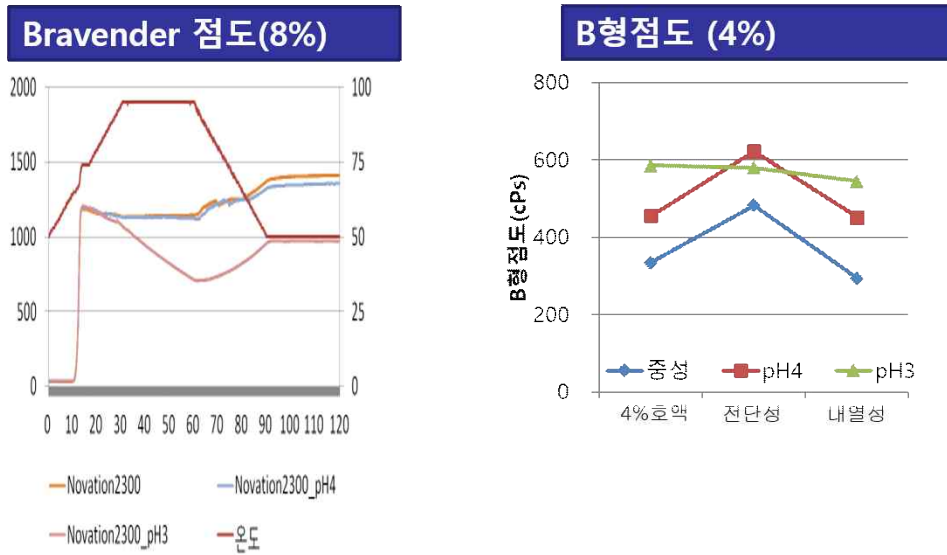


Fig. 1-8. Product analysis of Ingredient NOVATION 2300

해외 클린라벨 냉수가용성전분 입수현황을 Table 1-7로 정리하였다. Ingredion社 제품 중 쌀을 이용해 제조한 클린라벨 냉수가용성전분은 존재를 하고 있으나 입수에 어려움이 있어 비교적 입수가 수월한 찹옥수수 base와 옥수수 base 클린라벨 냉수가용성전분을 입수하여 분석을 진행하였다. Table 1-7에 기재된 제품들은 냉수에서 응집현상 없이 쉽게 용해되기 때문에 수프, 소스, 우유, 주스 등에 증점 목적으로 이용되고 있으며 이 중 팽화력이 있는 제품은 크리스피한 바삭한 식감을 제공할 수 있어 스낵, 크래커등에 이용되고 있는 것으로 알려져 있다.

Table 1-7. Current status of global clean label cold water swelling starch acquisition

| 제조사 | | | | | |
|-------|-------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|
| 상품명 | UltraSpense A | UltraCrispCS | UltraTex1 | UltraSpense | HiformA12791 |
| 기술 구분 | Clean label CWS, Agglomerated | Clean label CWS | Clean label CWS | Clean label CWS | Clean label CWS, Agglomerated |
| 원료 | 찰옥수수 | 찰옥수수 | 옥수수 | 옥수수 | 찰옥수수 |
| 응용분야 | 베이비푸드, 수프, 소스, 스낵 | 시리얼, 제빵, 크래커, 스낵 | 우유, 주스 | 수프, 소스 | 제빵, 유제품, 편의식, 수프 |

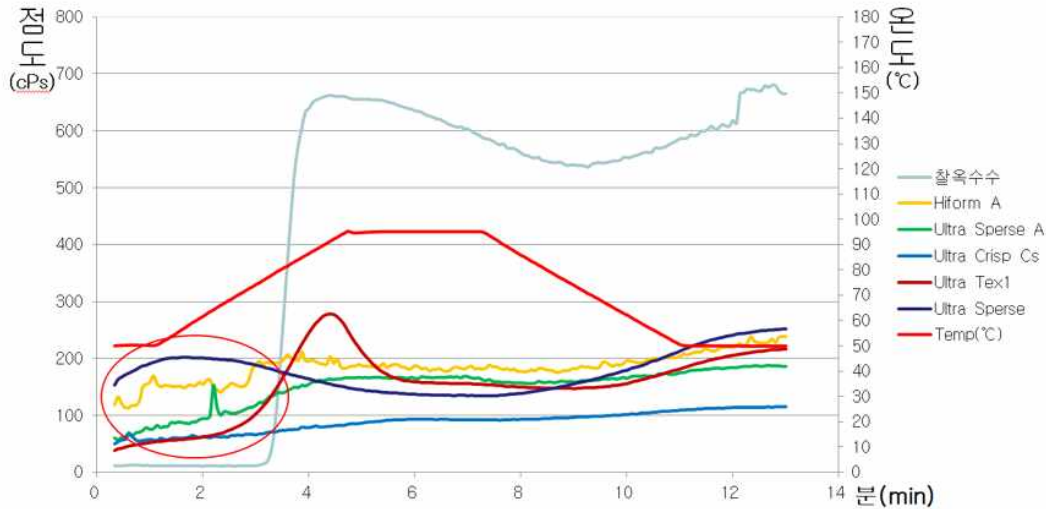


Fig. 1-9 RVA viscosity pattern of cold water swelling starch (4%)

각각의 냉수가용성전분을 4% 농도의 액상으로 제조하여 RVA(rapid visco analyzer) 점도 패턴을 관찰한 결과(Fig. 1-9), 일반 찰옥수수의 경우 60~70°C 사이에서 점도가 발현하는 것을 관찰할 수 있으나 모든 냉수가용성 전분은 점도의 정도에 차이가 있으나 반응 초기 낮은 온도에서부터 점도가 발현되며 Ultra crisp Cs(옥수수 base)제품을 제외한 나머지 냉수가용성전분들은 초기 점도부터 완만한 패턴을 유지하는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 1-8. Viscosity(room temperature), water absorption, cold water swelling analysis and SEM results of clean label cold water swelling starch

| 원료Base | 제조사 | 제품명 | 상온점도 (cPs) | 수분흡수력 (g/g) | 냉수가용도 (%) | SEM Image |
|--------|-----------|--------------|------------|-------------|-----------|-----------|
| 찰옥수수 | Cargill | HiFormA12791 | 770 | 19 | 41 | |
| | | UltraSperseA | 1020 | 23 | 60 | |
| | Ingredion | UltraCrispCS | 216 | 14 | 86 | |
| 옥수수 | Ingredion | Ultra Tex1 | 20 | 8 | 95 | |
| | | UltraSperse | 370 | 14 | 96 | |

냉수가용성 전분의 상온점도, 수분흡수력, 냉수가용도를 Table 1-8에 나타내었다. 먼저 원료 base에 따라 물성의 차이가 있었다. 찰옥수수 냉수가용성전분의 경우 상온점도와 수분흡수력이 높은 경향을 보이는 반면, 옥수수 냉수가용성전분의 경우 상온점도는 낮지만 냉수가용도가 높은 것으로 나타났다. 냉수가용도가 비교적 낮은 찰옥수수base 제품의 경우 냉수에서 응집현상이 발생하기 때문에 냉수가용도가 낮은 것으로 측정되며 특히 Cagill社의 HiForm A 12791과

Ingredion社의 Ultra Sperse A의 경우 제조과정 중 과립형태를 취해 입자 사이즈를 키워 분산력을 높인 것으로 판단된다.

SEM을 통해 클린라벨 냉수가용성전분의 입자형태를 관찰을 진행하였다. 냉수가용성전분은 spray-dry, 드럼드라이 등의 물리적인 처리로 전분입자를 팽윤시킴과 동시에 건조가 이루어지기 때문에 수분을 만나 팽윤된 전분입자는 팽창을 했다가 건조되면서 수분이 빠져 그 형태가 쭈글쭈글한 모양을 띄게 된다. SEM 관찰결과 모든 냉수가용성 전분에서 쭈글쭈글한 모양을 관찰하였고 찰옥수수 base인 Hiform A 12791, Ultra Sperse A제품의 경우 200 μm 의 큰 입자크기로 관찰되었으며 옥수수 base인 Ultra Text1, Ultra Crisp Cs는 입자가 작은 100 μm 이하로 관찰되었다.

다. 국외 상업화된 쌀전분 소재들의 물리화학적, 열적 및 유변학적 특성 평가

(1) 국내 쌀 이용 알칼리 추출 쌀전분 특성 평가

① 쌀전분 일반특성 평가

국내산 쌀을 알칼리 추출하여 얻은 쌀전분의 일반특성 결과는 Table 1-9와 같다. 옥수수전분 비교 시 수분함량과 조회분 함량은 유사하며 조단백함량은 0.87%로 유통되는 쌀전분 규격 내 수치이나 다른 전분들에 비해 높은 수준을 보였다. 그리고 전분가 함량은 일반 옥수수전분과 비교 시 서로 유사하였으며 유통중인 쌀전분과 품질 차이가 없음을 확인하였다.

Table 1-9. General characteristics of extracted rice starch

| | 수분함량 | 조단백 | 조회분 | 전분가 |
|-------|-------|------|------|------|
| 쌀전분 | 10.32 | 0.87 | 0.15 | 98.5 |
| 옥수수전분 | 11.56 | 0.37 | 0.25 | 99.6 |

② 쌀전분 열적 및 유변학적 특성 평가

추출한 쌀전분을 특성을 타 전분과 비교하기 위하여 12% 현탁액을 만들어 옥수수전분과 함께 측정하였다. 호화 특성을 RVA를 사용하여 측정한 결과는 Table 1-10 및 Fig. 1-10와 같다. 쌀전분의 호화개시온도는 옥수수전분보다 낮았으며 Peak점도는 유사한 수준이었다. 냉각에 의한 최종점도는 옥수수전분에 비해 높은 편이었다. Setback값은 쌀전분이 더 낮게 나타났다.

Table 1-10. RVA viscosity properties of extracted rice starch

| | Peak (cPs) | Breakdown (cPs) | Final (cPs) | Setback (cPs) | Pasting Temp (°C) |
|-------|---------------|--------------------|----------------|------------------|----------------------|
| 쌀전분 | 7757 | 1952 | 8085 | 2280 | 70 |
| 옥수수전분 | 7780 | 3502 | 6833 | 2555 | 78 |

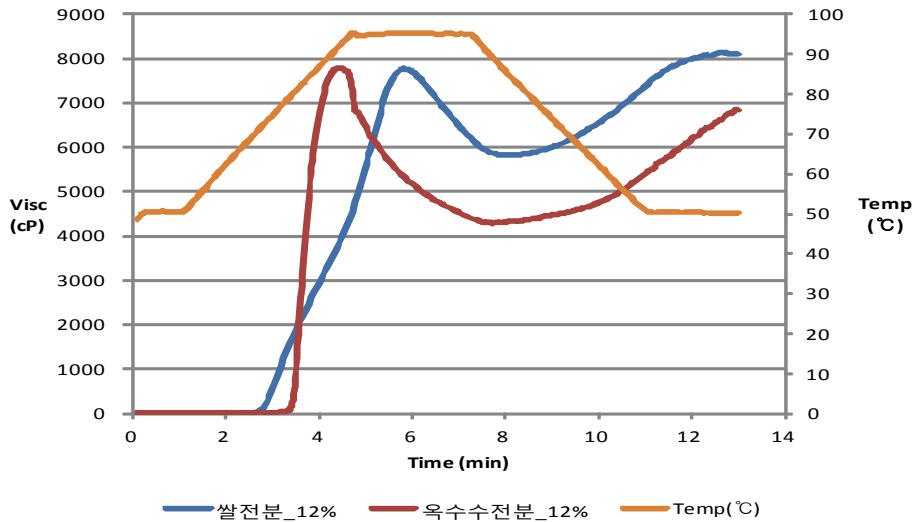


Fig. 1-10. RVA gelatinization properties of rice starch and corn starch

(2) 국외 쌀 변성전분 특성 평가

① 일반특성 평가

국내 유통중인 쌀변성전분을 입수하여 일반특성을 분석한 결과를 Table 1-11에 나타내었다. 마쯔다니의 KRS시리즈 3종을 입수하였고 KRS-1은 찹쌀 초산가교전분, KRS-2는 멥쌀 초산가교전분, KRS-3는 찹쌀 인산가교전분이다. 이들의 일반 특성은 제품 간 큰 차이를 보이지 않았다.

Table 1-11. General properties of modified rice starch

| | 수분함량 | 조단백 | 조회분 |
|-------|-------|------|------|
| KRS-1 | 10.66 | 0.48 | 0.10 |
| KRS-2 | 10.72 | 0.31 | 0.11 |
| KRS-3 | 11.23 | 0.39 | 0.17 |

② 쌀 변성전분 열적 및 유변학적 특성 평가

아래 Table 1-12과 Fig. 1-11에 나타낸 RVA 점도 특성은 6% 현탁액을 만들어 측정하였다. 호

화개시온도 및 점도 특성들을 참고하여 추후 쌀 소재 변성전분 개발을 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

Table 1-12. RVA viscosity properties of modified rice starch

| | Peak (cPs) | Breakdown (cPs) | Final (cPs) | Setback (cPs) | Pasting Temp (°C) |
|-------|---------------|--------------------|----------------|------------------|----------------------|
| KRS-1 | 1179 | 380 | 916 | 117 | 72 |
| KRS-2 | 553 | 51 | 928 | 426 | 95 |
| KRS-3 | 562 | 9 | 735 | 182 | 73 |

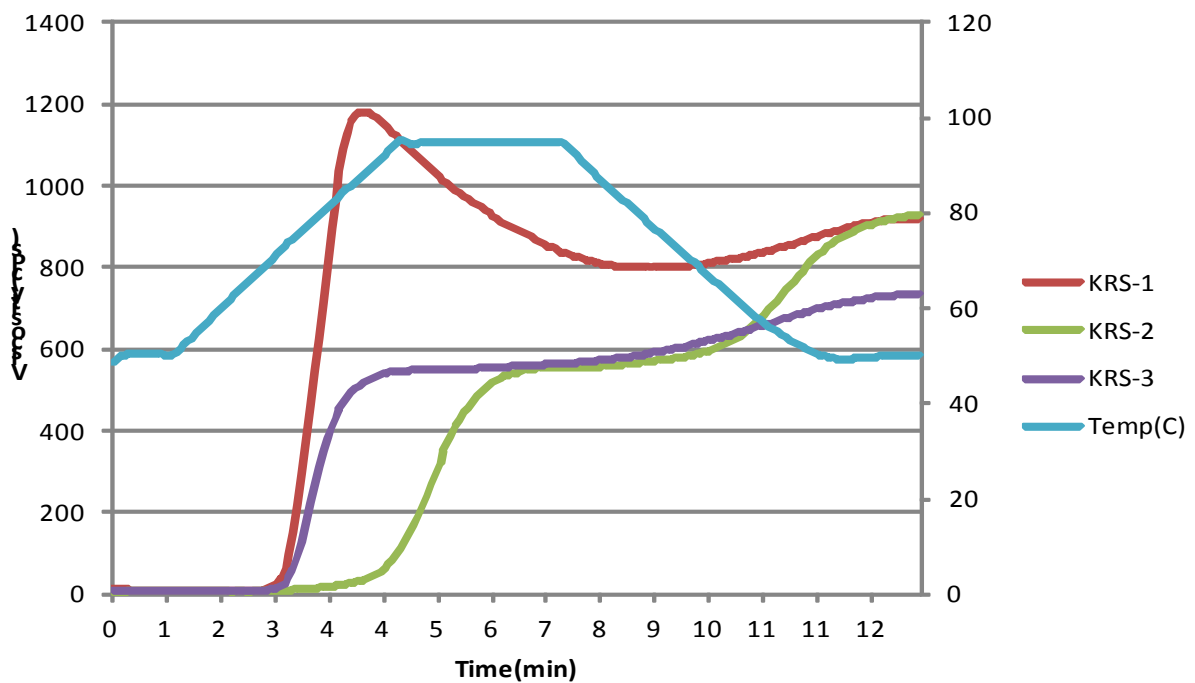


Fig. 1-11. RVA gelatinization properties of modified rice starch

라. 국내산 쌀전분 소재 개발 로드맵 구축

1차년도 국내외 쌀전분 기술조사를 통해 2, 3차년도에 진행할 쌀전분 소재 개발 로드맵을 그림 Fig. 1-12와 같이 구축하였다. 2차년도 쌀전분 추출 관련하여 효소 추출법을 채택하였으며 종류별 효소 사용 후 특성 비교를 통해 효소 최적화를 시행할 예정이다. 이 과정을 통해 효소 추출 제조 프로세스 개발할 예정이다. 현재 당사 공장과 OEM처 현장 조건에 따른 프로세스 비교 후 현장시물레이션을 진행할 계획이다. 또한 쌀 변성전분 및 당류 제품 개발 로드맵에 있어서 기초 데이터에 근거한 응용 제품을 고려하여 제품군을 선정할 계획이다. 이에 따른 제품 양산기술 구축 및 제품화를 최종목표로 삼고 과제를 진행할 예정이다.

| 구분 | 2018년 | | 2019년 | | | | | | | | | | | | 2020년 | | | |
|---------------------------|--------------|-----|-------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|
| | 11월 | 12월 | 1월 | 2월 | 3월 | 4월 | 5월 | 6월 | 7월 | 8월 | 9월 | 10월 | 11월 | 12월 | 1분기 | 2분기 | 3분기 | 4분기 |
| 사전검토 | 제품 관련 기술조사 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 효소 관련 조사 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 효소 추출 수율 향상 | 효소 추출 테스트 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 효소 최적화 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 생산프로세스 | OEM처 확보 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 생산프로세스 검증 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 현장시물레이션 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 제조 원가 산출 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 쌀 전분당 소재 제조기술 확보 | 변성전분 제조 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 물엿, 당류 제조 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 응용연구 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 제품 양산기 술 구축 및 제품화 | 신수요처 탐색 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Prototype 확보 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 시생산 및 본생산 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 제품 안정화 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | T/M 전략 구축 | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Fig. 1-12. Establishment of roadmap for Rice starch products development

1-3. 요약 및 결론

- 쌀전분은 저알러지, 글루텐 프리, 보습성이 우수한 특징을 지니고 있어 유아식, 화장품용 등 프리미엄 제품군에 많이 사용된다. 쌀전분 세계시장 규모는 2017년(165백만불) 9.19%라는 최대 성장 지수를 기록하였다. 또한, 2024년에는 지속적으로 성장하여 252백만불 규모의 시장이 형성 될 것으로 예상하고 있다. 국내 쌀전분 시장은 연간 300~500톤으로 추정되며, 생산업체가 전무하여 수입에 의존하고 있는 실정이다. 국내에 수입되고 있는 쌀전분으로는 마쓰다니(주)의 KRS시리즈가 있다. 본 과제에서는 KRS시리즈 3종을 입수하여(KRS-1, 2, 3) 일반 특성(수분함량, 조단백, 조회분)을 분석 하였으며, 제품 간 큰 차이가 없는 것을 확인하였다. 국내 쌀전분 적용 제품으로는 47개 정도로 집계 되었으며, 혼합제제 형식의 믹스 제품이 주를 이루었다.
- 2017년 추정치로부터 추출한 쌀전분의 조성 분석 결과, 국내외 유통되는 쌀전분 제품과 품질 차이가 없음을 확인하였다. 다만, 조단백 함량은 0.87%로 다소 높은 편이었으나 일반적으로 유통되는 전분의 규격(단백질 함량 1% 미만) 내 수치였다. 옥수수전분과의 유변학적 특징 비교 결과, 쌀전분은 옥수수전분에 비해 호화개시온도가 낮고 노화도를 예측할 수 있는 setback값이 낮았다.
- 클린라벨 전분은 화학첨가제를 사용하지 않으면서, 기존의 화학변성전분 만큼의 물성을 나타내는 것을 특징으로 하는 전분이다. 클린라벨 전분은 물리적 가공처리와 효소처리법으로 제조되며 “Clean Label Starches market report, 2014” 보고서에 따르면 세계 클린라벨 전분 시장 규모는 1,600억 원 규모에 이르며 이 중 1,000억 원 정도가 물리적 변성 전분, 500억 원 정도가 냉수가용성전분, 100억 원 정도가 효소 변성 전분이라고 보고되었다. 여러 해

외제조사 중 Ingredion社가 클린라벨 시장 점유율 90%이상을 차지하고 있으며 ELIANE, HOMECRAFT, ULTRA-SPERSE, NOVATION 등 브랜드를 앞세워 물성에 맞는 다양한 제품을 출시해 시장 점유율을 굳건히 유지하고 있는 중이다.

- Novation 2300 제품과 각 제조사의 냉수가용성전분의 물성을 측정해본 결과, Novation 2300 제품은 내산성, 내열성, 내전단성을 지니고 있어 pH가 낮은 제품(예: 케찹 등)에도 적용할 수 있을 것으로 보인다. 냉수가용성 전분으로 찹옥수수를 사용하면, 점도와 수분흡수력은 높으나 냉수가용도는 낮아 냉수에서 응집현상이 나타난다. 이 문제를 해결하기 위해 제조사에서는 전분을 과립화하여 분산력을 높이는 형태를 취하고 있다. 반면, 옥수수를 사용하여 냉수가용성 전분을 제조하면 점도와 수분흡수력이 낮으나 냉수가용도는 높은 것으로 나타났다.
- 최근 화학적 첨가물에 대한 소비자의 인식 변화로 세계 클린라벨 전분 시장은 꾸준히 성장하고 있다. 아직 국내 클린라벨 시장은 형성되지 않았지만, 본 연구과제 수행 중 개발된 기술을 통해 클린라벨 쌀전분을 양산한다면, 국내 쌀 소비 확대, 개발된 클린라벨 쌀 전분 수출, 해외 제조사 수입제품 대체 등의 효과가 기대된다.
- 1차년도 수행 결과를 통해 2, 3차년도 쌀전분 소재 개발 로드맵을 구축하였다. 추후에는 본 결과를 토대로 현장 생산 프로세스 검증 및 쌀 변성전분 및 당류 제품 양산 기술을 구축화시키고, 나아가 제품화를 최종목표로 삼고 과제를 진행할 예정이다.

2. 클린라벨 쌀전분 생산을 위한 생축매 쌀전분 추출공정 구축

2-1. 연구방법

가. 재료

(1) 정미

찹쌀(waxy rice), 백진주쌀(very low amylose rice), 멍쌀(low amylose rice)은 시중에서 2017년도에 수확하여 2018년도에 도정된 것들을 시중에서 구입하였다. 고아밀로오스 쌀(high amylose rice)은 새고아미 품종은 세종대학교 탄수화물소재연구소(소장 유상호 교수)에서, 고아미와 새미면 품종은 거류영농조합법인(경상남도 고성군)으로부터 제공받았다.

(2) 쉐미(broken rice)

쉐미는 경기도 김포와 평택 지역과 충청남도 예산 지역의 미곡종합처리장으로부터 구입하여 사용하였다. 쌀전분 대량생산 공정 구축 및 대량생산을 위한 쉐미는 북영덕 농협 미곡종합처리장에서 삼덕 품종의 쌀을 도정하며 발생된 대쇄를 구입하여 원료로 사용하였다.

(3) 고미

백미 형태의 고미는 국내 2015년산과 2017년산, 태국 2015년산을, 현미는 국내 2015년산과 중국 2015년산을 주관연구기관인 대상(주)로부터 제공받아 사용하였다.

(4) 이외 재료 및 시약

쌀전분의 대조군으로 옥수수전분과 찹옥수수전분은 대상(주)에서 시판하는 제품을 시중에서 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 본 연구에 사용된 시약과 용매는 ACS 등급 이상의 것을 사용하였다.

나. 쌀전분 제조

(1) 알칼리 침지법에 의한 쌀전분 제조

정미, 고미, 또는 쇄미(100 g, d.b)를 0.2% (w/v) NaOH 용액(300 mL)과 혼합하여 상온에서 18 h 동안 침지시킨 후 가정용 믹서(HMF-3450S, Hamil Electric, Seoul, Korea)를 사용하여 2분간 분쇄하고, 400 mesh 표준체망(No. 400, Chunggye, Seoul, Korea)을 통과시켜 전분 유를 얻었다. 회수된 전분 유는 2,500×g에서 10분간 원심분리하고, 시약스푼을 이용하여 전분층의 상층부에 존재하는 단백질을 제거한 후 0.2% NaOH 용액을 가하여 재분산시켰다. 이와 같은 과정을 총 3-4회 반복하였다. 단백질을 제거된 전분 케이크에 탈이온수를 가하고 분산시켜 10분간 교반한 후 원심분리(2,500×g, 10 min)하고 상층액을 제거하였다. 전분 케이크에 탈이온수를 가하여 분산시키고 0.1 N HCl을 가하여 pH 6.5로 조정하고 원심분리(2,500×g, 10 min)하여 상층액을 제거하였다. 중화된 전분 케이크는 탈이온수를 이용하여 2회 반복하여 세척하고, 무수에탄올에 분산시켜 30분간 교반한 후 감압여과하여 45°C에서 24 h 동안 열풍건조하여 쌀전분을 제조하였다. 쌀전분의 추출수율은 아래의 계산식에 따라 계산되었다. 쌀전분의 추출·정제 공정은 Fig. 1-13에 제시하였다.

$$\text{쌀전분 추출수율(\%)} = \frac{\text{제조된 쌀전분의 건물량}(g, d.b)}{\text{초기 쌀의 건물량}(g, d.b)} \times 100$$

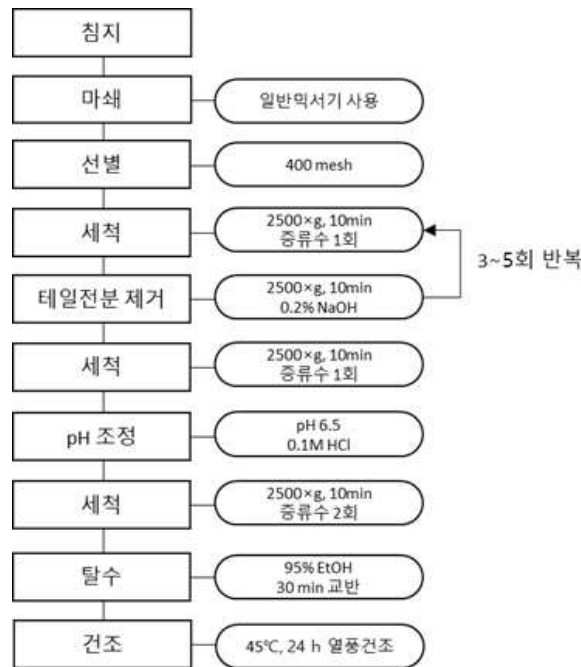


Fig. 1-13. Schematic diagram for preparing rice starch by alkaline steeping method.

(2) 효율적 추출법에 의한 쌀전분 제조

(가) 일반법

쌀(정미, 쇄미와 고미) 100 g은 증류수에 3시간 동안 상온(25°C)에서 침지한 후 수화된 쌀과 침지용액을 함께 믹서기에 옮겨 2분간 분쇄하였다. 분쇄된 쌀 분산물은 2중 자켓 비이커로 옮기고 pH 6으로 조정한 후 쌀의 건조중량 대비 0.5%의 단백질분해효소(Protamex, non-GMO)를 가하여 50°C에서 24시간 동안 교반하면서 효소반응하였다. 24시간 후 효소반응물은 광목천과 500 mesh 표준체망이 설치된 원형진동체를 이용하여 전분유를 분리하였다. 전분유는 원심분리(100×g, 30 min)하여 전분 케이크를 회수하고 증류수로 3회 세척한 후 무수에탄올을 가하여 30분간 교반하고 감압여과하여 45°C에서 24시간 동안 건조하였다. 효율적 추출법에 의한 쌀전분의 분리·정제과정은 Fig. 1-14에 제시하였다. 제조된 쌀 전분의 수율은 알칼리 침지법에 의한 쌀전분 추출·정제법과 동일하게 계산하였다.



Fig. 1-14. Schematic diagram for preparing rice starch by enzymatic method.

(나) 개선법

쌀(정미, 쉐미와 고미) 100 g은 증류수에 3시간 동안 상온(25°C)에서 침지한 후 수화된 쌀과 침지용액을 함께 믹서기에 옮겨 2분간 분쇄하였다. 분쇄된 쌀 분산물은 2중 자켓 비이커로 옮기고 pH 6으로 조정 한 후 쌀의 건조중량 대비 0.5%의 단백질분해효소(Protamex, non-GMO)를 가하여 50°C에서 24시간 동안 교반하면서 효소반응하였다. 24시간 후 효소반응물은 광목천과 500 mesh 표준체망이 설치된 원형진동체를 이용하여 전분유를 분리하였다. 전분유는 플라스틱 비이커로 옮겨 4°C에서 48 h 동안 침지시킨 후 진공펌프를 이용하여 상층액과 침전물 상층부의 단백질을 제거하여 과량의 증류수에 분산시켰다. 이 조작은 침전물 상층부에 단백질 층이 더 이상 관찰되지 않을 때까지 2-3회 반복수행하였다. 최종적으로 얻은 침전물은 45°C에서 24시간 동안 건조하여 쌀전분을 제조하였다. 개선된 효소적 추출법에 의한 쌀전분의 분리·정제 과정은 Fig. 1-15에 제시하였다.

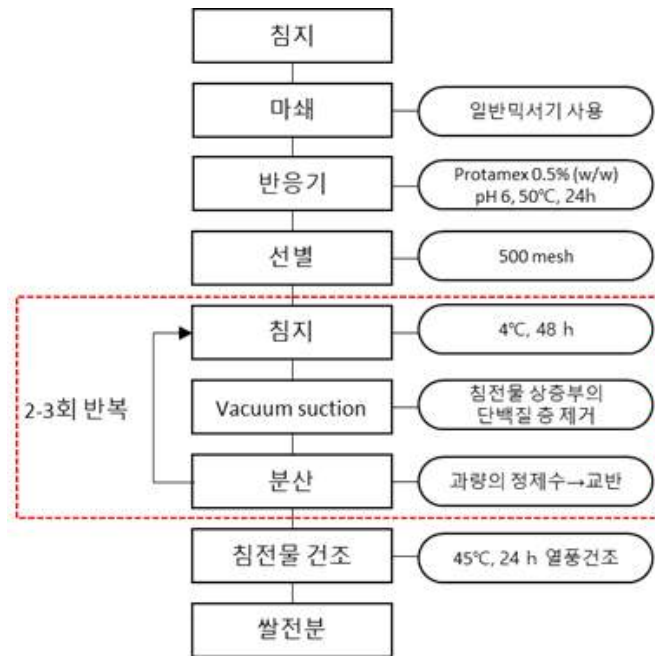


Fig. 1-15. Schematic diagram for preparing rice starch by improved enzymatic method.

다. 전분의 특성 분석

(1) 일반성분 및 총 전분 함량

일반성분은 AOAC법에 따라 수분함량은 적외선수분측정기(LJ16, Mettler-Toledo AG, Greifensee, Switzerland)를 이용하여 105°C에서 정량하였고, 조단백질 함량은 Kjeldahl법에 의해 총 질소 함량을 측정 후 단백질 환산계수 5.95를 곱하여 계산하였으며, 조회분과 조지방 함량은 각각 AOAC법 923.03과 960.39에 따라 분석하였다. 총 탄수화물 함량은 시료의 건조중량 100 g에서 조단백질, 조지방과 조회분의 건조중량의 합을 차감하여 계산하였다. 총 전분 함량은 total starch assay kit를 이용하여 AACC법 76-13에 준하여 분석하였다.

(2) 아밀로오스 함량

전분의 아밀로오스 함량은 Chrastil (1987)의 방법에 따라 분석하였다. 전분 100 mg (d.b)을 20 mL의 DMSO와 혼합하여 끓는 물 수욕조에서 1시간 동안 교반하면서 가열하였다. 전분의 용해가 완료된 후 상온(24°C)으로 냉각하고 전분용액 0.1 mL를 취하여 0.5% trichloroacetic acid 5 mL와 0.01 N I₂-KI 용액 0.05 mL를 순차적으로 가하여 vortexing하고 상온에서 30분간 방치하여 발색시켰다. 발색된 전분용액은 620 nm에서 흡광도를 측정하고, 검정곡선을 이용하여 아밀로오스 함량을 계산하였다. 검정곡선의 작성을 위해 감자전분으로부터 추출된 아밀로오스 표준품을 이용하여 동일한 방법에 의해 흡광도를 측정하고 아밀로오스 농도에 대한 흡광도의 선형회기분석을 수행하였다.

(3) 환원 말단기 함량

전분의 환원 말단기 함량은 Miller (1959)의 변형된 DNS법을 이용하여 분석하였다.

(4) 형태학적 특성

전분 소재들의 형태학적 특성은 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, SNE-3000MB, SEC Co. Ltd., Suwon, Korea)을 이용하여 관찰하였다. 전분 소재를 양면 탄소 테이프가 부착된 알루미늄 stub에 고착시키고 sputter coater (MCM-100, SEC Co. Ltd., Suwon, Korea)를 이용하여 gold-palladium (60:40)으로 코팅한 후 가속전압 20 kV에서 1,000배의 배율로 관찰하였다. 반면 쌀전분 소재들의 형태학적 특성은 전계방출형주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, SEO SUPRA 55, CarlZeiss, Oberkochen, Germany)을 이용하여 가속전압 15 kV에서 5,000배의 배율로 관찰하였다.

(5) X선 회절패턴과 상대적 결정화도

전분의 X선 회절도는 X선 회절기(Siemens D5000, Madison, WI, USA)를 이용하여 조사하였다. X선 회절기는 40 kV와 30 mA에서 조작되었으며 X선 회절도는 0.3° 회절간격과 3°/min 회절속도로 4~40° 회절각도(2θ) 범위에서 X선 회절패턴을 얻었다. 상대적 결정화도(relative crystallinity)는 Cheetham and Tao (1998)의 방법에 따라 총 X선 회절도의 면적에 대한 결정 피크 면적의 비율(%)로 나타내었다.

(6) 용해도와 팽윤력

전분 시료 0.5 g (d.b)을 50 mL 원심분리관에 직접 칭량하고 증류수 25 g을 가하여 항온수욕조(쌀전분, 옥수수전분 : 85°C, 찰옥수수전분 : 70°C)에서 30분간 가열한 후 20분간 냉수욕조에서 냉각시켰다. 냉각된 전분 페이스트들은 2,500×g에서 20분간 원심분리하고 상층액은 100 mL 정용플라스크로 옮겨 증류수로 정용하였다. 상층액을 회수한 원심분리관은 뒤집어 잔류용매를 제거한 후 무게를 측정하였다. 용해도는 회수된 상층액 내의 총 당 함량을 황산-페놀법을 이용하여 정량하였다. 전분 시료의 용해도와 팽윤력은 아래 식들에 의해 계산되었다.

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{W_s}{W_0} \times 100$$

$$\text{Swelling power (g/g)} = \frac{W_{sst}}{(W_0 - S)}$$

여기서, W_s 는 상층액 내의 총당 함량(g)을, W_0 는 초기 전분 시료의 무게(g, d.b)를, W_{sst} 는 팽윤된 전분 시료의 무게(g)이며, S는 용해도를 나타낸다.

(7) 호화특성 및 노화도

전분 시료들의 호화특성은 시차주사열량계를 이용하여 분석하였다. 전분 5 mg (d.b)을 스테인리스스틸 팬에 직접 칭량하고 증류수를 가하여 총 무게 20 mg으로 한 후 기계적으로 밀봉하고 상온에서 18시간 이상 방치하였다. 준비된 시료는 25°C 에서 120°C 까지 10°C/min의 속도로 가열하여 DSC thermogram을 얻은 후 호화개시온도, 호화최고온도, 호화종결온도와 호화엔탈피를 Pyris software (version 11.1.0.04.88)를 이용하여 계산하였다. 스캔된 팬은 4°C 에서 4주간 저장한 후 동일 조건으로 재스캔하여 용융엔탈피를 측정하였다. 노화도는 호화엔탈피에 대한 용융엔탈피의 백분비율로 하였다.

(8) 페이스팅 점도 특성

전분 시료들의 페이스팅 점도 특성은 신속점도분석기(RVA-4D)를 이용하여 조사하였다. 전분(2.5 g, d.b)을 알루미늄 용기에 직접 칭량하고 총 28 g이 되도록 증류수를 가한 후 spatula와 플라스틱 회전축을 이용하여 전분을 완전하게 분산시켜 분석시료를 제조하였다. 페이스팅 점도 프로파일은 50°C 에서 1분간 유지하고 95°C 까지 12°C/min의 속도로 온도를 상승시킨 후 95°C 에서 2분 30초간 유지하고 50°C 까지 12°C/min의 속도로 온도를 하강시키고 50°C 에서 2분간 유지하였다. 신속점도분석기의 플라스틱 회전축의 회전속도는 160 rpm으로 일정하게 유지시켰다.

(9) 통계분석

전분 시료들은 처리조건에 따라 적어도 2회 반복하여 제조하였으며, 특성치들은 적어도 2회 반복하여 분석하였다. 분석된 특성치들은 일원분산분석(one-way ANOVA)을 수행하고 평균±표준편차로 나타내었다. 처리군들의 평균들 사이의 유의성은 Turkey's HSD multiple range test 를 이용하여 95%의 신뢰수준에서 분석하였다. 모든 통계적 계산과 분석은 Minitab 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA)을 이용하여 수행되었다.

2-2. 연구결과

가. 국내 쇄미의 배출현황 및 쌀전분 원료로 쇄미의 적합성 평가

(1) 국내 쇄미 배출현황

국내에서 운영되고 있는 미곡종합처리장에서는 쇄미의 배출량을 집계하고 있지 않아 쇄미 배출량을 조사할 수 없었다.

(2) 쌀전분 원료로 쇄미의 적합성 평가

쇄미는 경기도 김포, 경기도 평택과 충청남도 예산 지역에 위치한 미곡종합처리장으로부터 구입하여 사용하였다. 경기도 김포의 미곡종합처리장에서는 쇄미를 30 kg당 2만원의 가격으로 판매하고 있었다. 경기도 지역에서 수거한 쇄미의 경우 미분이 거의 포함되어 있지 않아 선별

작업이 필요하지 않았으나, 충청남도 예산 지역에서 수거한 쉼미는 유의적으로 많은 미분이 포함되어 있어 표준체망을 이용한 선별작업이 필요하였다. 그래서 예산 쉼미는 40 mesh, 60 mesh 표준체망들을 연속적으로 통과시켜 쉼미의 입도크기별로 선별하였다. 선별작업 전후의 쉼미를 Fig. 1-16에, 쉼미의 입도크기별 비율을 Table 1-13에 나타내었다. 예산 쉼미 100 g당 40 mesh 표준체망을 통과하는 쉼미는 약 10.27 g이었다. 이와 같이 입도가 작은 쉼미들은 도정 시 배출된 배아와 미강 조각들로 구성되어 있어 전분 추출 후 쌀전분의 단백질 및 지질 함량을 증가시키는 불순물로 작용할 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 예산 지역의 쉼미는 선별작업을 통해 40 mesh 표준체망을 통과하지 않는 것들만 전분원료로 사용하여야 할 것이다.

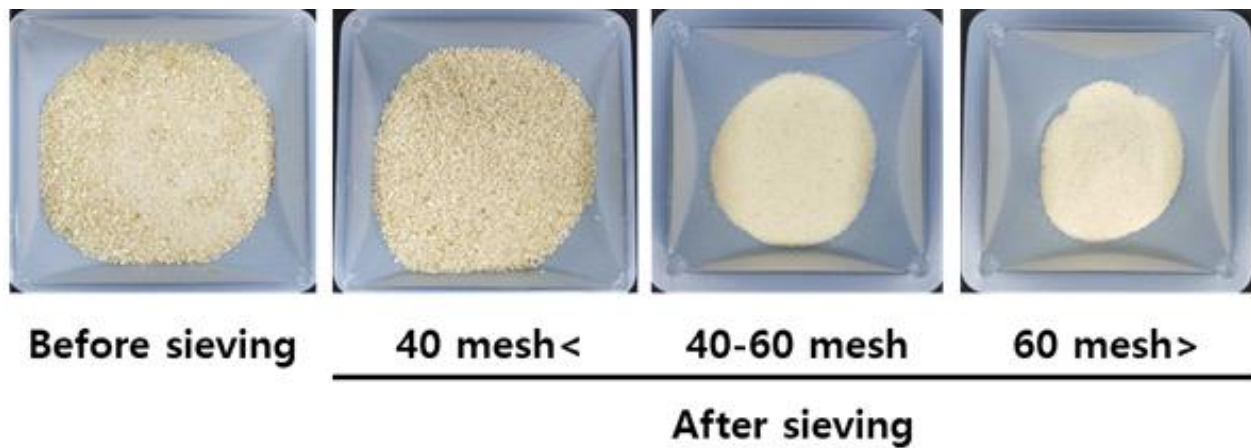


Fig. 1-16. Broken rice from Yesan region before and after screening.

Table 1-13. Particle size distribution of broken rice from Yesan region

| Sieve size (mesh) | Particle size distribution (g/100 g broken rice) |
|----------------------|---|
| 40< | 91.02±2.15 |
| 40-60 | 6.82±1.44 |
| 60> | 3.45±1.11 |

지역별 쉼미들은 습식제분하여 건조하고 분쇄한 후 50 mesh 표준체망을 통과시켜 화학적 성분분석을 위한 시료로 하였다. 지역별 쉼미들의 일반성분(수분, 조단백, 조지방, 조회분, 탄수화물)과 총 전분 함량들은 Table 1-14에 제시하였다. 예산, 김포, 평택 지역들 중 예산 지역의 쉼미의 조단백질 함량이 3.3%로 가장 낮은 수준을 나타내었으며, 탄수화물의 함량은 94.7%로 가장 높았다. 총 전분 함량은 76.6~78.8%의 범위로 지역별 차이는 크지 않았으나, 김포 지역의 쉼미가 78.8%로 가장 높았다. 그럼에도 비전분성 탄수화물 고분자는 예산 쉼미가 18.1%, 김포 쉼미가 5.2%, 평택 쉼미가 10.9%이었다. 따라서 예산 쉼미가 조단백질 함량이 가장 낮아 순도가 높은 쌀전분이 제조될 수 있을 것으로 기대되나 비전분성 탄수화물고분자 함량이 높아 쉼미로부터 쌀전분 분리 시 비전분성 탄수화물고분자를 제거하는 공정이 구축되어야 할 것 같다.

그럼에도 본 연구에서 수거한 쉼미들은 쌀전분 생산을 위한 원료로 적합한 것으로 판단되며, 쉼미를 통해 쌀전분을 분리·정제할 수 있다면 쌀의 높은 가격에 의한 쌀전분의 원가 상승요인을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 1-14. Chemical compositions¹⁾ of rice flours from the broken rice according to the regions

| Region | Moisture (%) | Crude protein (% , d.b) | Crude fat (% , d.b) | Crude ash (% , d.b) | Carbohydrate (% , db) | Total starch (% , db) |
|------------|-----------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| Yesan | 10.9±0.1 ^a | 3.3±1.3 ^b | 1.3±0.0 ^a | 0.1±0.1 ^b | 94.7±1.4 ^a | 76.6±0.3 ^b |
| Gimpo | 10.7±0.0 ^a | 14.8±0.5 ^a | 0.6±0.1 ^c | 0.5±0.1 ^c | 84.0±0.4 ^b | 78.8±0.1 ^a |
| Pyeongtaek | 8.4±0.0 ^b | 11.1±4.3 ^a | 0.8±0.0 ^b | 0.1±0.0 ^a | 88.0±4.3 ^b | 77.1±0.7 ^{ab} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

나. 쉼미를 이용한 생축매(단백질분해효소) 쌀전분 추출·정제 공정 설계

(1) 생축매 쌀전분 추출·정제 공정 설계

정미로부터 단백질분해효소를 이용한 쌀전분 분리·정제 공정은 선행연구를 통해 구축되어 있었다. 그러나 기 구축된 공정에 의한 쌀전분의 단백질 함량은 약 2% 정도를 함유하고 있어 기존의 상업적인 전분들의 기준규격(1% 미만의 단백질)을 만족하지 못하였다. 그래서 본 연구에서 기 구축된 공정 중 쌀전분의 선별공정에 있어 선별에 사용하는 체망의 조합과 크기를 조절하여 생산된 쌀전분의 단백질 함량을 조사하였다(Fig. 1-17과 Table 1-15). 광목만을 이용하여 쌀가루 효소반응물을 여과하였을 때 쌀전분의 생산수율은 52.55%이고 조단백질은 0.87% 이었다. 광목과 500 mesh 표준체망을 연속해서 통과시켰을 때는 쌀전분의 생산수율이 44.37%이고 조단백질은 0.17%이었으나, 500 mesh 표준체망 만을 사용한 경우는 쌀전분의 생산수율은 71.26%로 가장 높았으나 조단백질도 2.08%로 가장 높았다. 그러나 10 μ m precision sieve는 쌀가루 효소반응물로부터 쌀전분유를 통과시키지 못해 본 연구에서 구축하고자 하는 쌀전분 생산공정에 적합하지 않았다. 결과적으로 생산수율은 낮지만 가장 낮은 조단백질 함량을 보이는 광목과 500 mesh 표준체망을 연속해서 통과하는 방법이 적합한 것 같다. 또한 쌀전분의 생산수율을 고려하고 상업적인 전분들의 기준규격을 충족하는 광목만을 사용하는 것도 상업적인 관점에서는 적합한 것으로 생각된다.

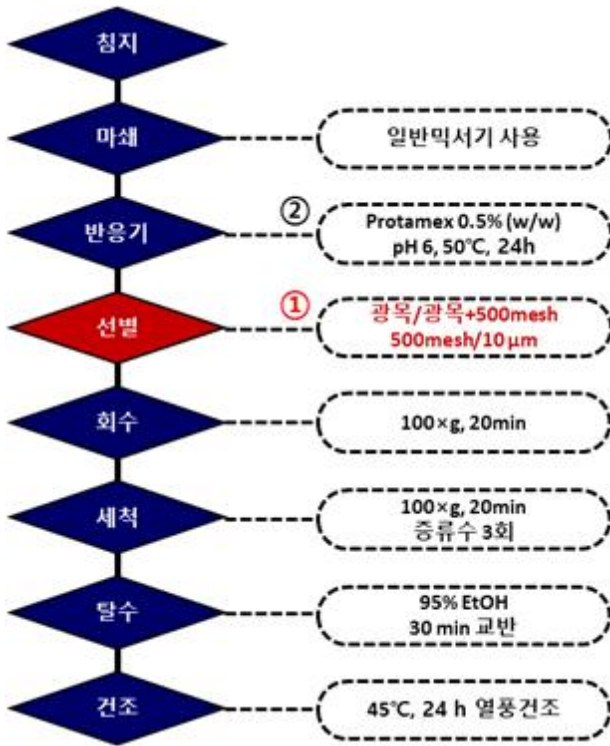


Table 1-15. Yield and crude protein of rice starch depending on combinations of varied screens

| Filtration membrane | Yield (%) | Crude protein (% d.b) |
|--------------------------------|-----------------|-----------------------|
| FCC ¹⁾ | 52.55 | 0.87 |
| FCC ^{1)/} 500 mesh | 44.37 | 0.17 |
| 500 mesh | 71.26 | 2.08 |
| 10 μ m precision sieve | - ²⁾ | - |

¹⁾Fine cotton cloth.

²⁾Not determined because starch milk did not pass through a 10 μ m precision sieve.

Fig. 1-17. Schematic diagram from rice starch production using protease.

한편 구축된 단백질 분해효소에 의한 쌀전분 추출·정제 공정은 사용되는 단백질분해효소 (Protamex)의 최적 효소반응온도인 50°C에서 수행된다. 그러나 낮은 온도에서 공정을 운영하는 것이 더욱 경제적일 수 있다. 따라서 효소반응온도를 15°C와 30°C로 낮추어 쌀전분을 생산하고 이들의 생산수율과 조단백질 함량을 조사하였다(Fig. 1-18, Fig. 1-19과 Table 1-16). 효소반응 온도가 낮아질수록 쌀전분의 생산수율과 조단백질 함량은 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 효소반응온도는 단백질분해효소의 공급자가 제공하는 최적온도는 50°C에서 수행하여야 할 것이다. 이상의 결과를 기반으로 쉐미를 이용하여 최종적으로 구축된 단백질분해효소를 이용한 쌀전분의 추출·정제 공정은 Fig. 1-20에 제시하였다.



Fig. 1-18. Schematic diagram from rice starch production using protease.

Table 1-16. Effect of protease treatment temperature on yield and crude protein of rice starch

| Temperature (°C) | Yield (%) | Crude protein (% , d.b) |
|------------------|-----------|-------------------------|
| 15 | 63.63 | 4.32 |
| 30 | 77.01 | 3.64 |
| 50 | 44.37 | 0.17 |



Fig. 1-19. Appearance of rice starch isolated under different temperature of protease treatment from milled rice.



Fig. 1-20. Optimal production process of rice starch from broken rice using protease.

(2) 알칼리 침지법과 구축된 효소법에 의한 쉐미전분들의 특성 비교

(가) 쉐미전분의 추출수율 및 화학적 성분

예산, 김포, 평택 지역들의 쉐미들을 각각 0.2%의 수산화나트륨 용액을 사용한 알칼리 침지법과 새롭게 구축된 효소법으로 전분을 추출하였을 때, 쌀전분의 추출수율을 계산하였다. 알칼리 침지법에 의한 쌀전분들은 65% 이상의 추출수율을 나타내었으며, 지역에 따른 차이는 관찰되지 않았다. 효소법에 의한 쌀전분들은 예산 지역의 것이 48.8%, 김포 지역의 것이 53.6%, 평택 지역의 것이 60.7%이었으며, 평택 지역의 쉐미로부터 가장 높은 쌀전분 추출수율을 얻었다.

한편 각 지역의 쇄미로부터 제조된 쌀전분들의 조단백질 및 겉보기 아밀로오스 함량들은 Table 1-17에 제시하였다. 조단백질 함량의 경우에 있어 알칼리 침지법과 효소법에 의한 쌀전분들은 예산 지역의 경우 각각 0.7과 0.8%, 김포 지역의 경우 1.4와 1.2%, 평택 지역의 경우 0.6과 0.6%로 쌀전분의 제조방법에 따른 유의적인 차이가 관찰되어지지 않았으며, 김포지역의 경우가 미미하게 높은 조단백질 함량을 나타내었지만, 대부분 1% 내외의 조단백질 함량을 나타내어 상업적인 사용이 가능할 것으로 판단되었다. 또한 쌀전분들의 겉보기 아밀로오스 함량은 17.3-20.6% 범위에 존재하였으며 효소법에 의한 김포 지역의 쌀전분의 겉보기 아밀로오스 함량이 17.3%로 알칼리 침지법에 의한 것과 비교하여 유의적으로 감소한 반면, 다른 지역의 쌀전분들은 쌀전분 제조방법에 따른 유의적 차이를 나타내지 않았다. 이는 본 연구에서 구축된 효소법은 *Aspergillus* 속의 곰팡이로부터 분리되어 제조된 단백질가수분해효소(Protamex)의 amylolytic 활성을 최소화시켜 쌀전분들의 손상을 최소화시킬 수 있는 방법임을 의미하는 것 같다.

Table 1-17. Crude protein and apparent amylose contents¹⁾ of rice starches from broken rice using alkaline steeping and enzymatic methods

| Broken rice | Starch preparation | Crude protein (% , d.b) | Apparent amylose (% , d.b) |
|-------------|--------------------|-------------------------|----------------------------|
| Yesan | Alkaline steeping | 0.7±0.3 ^{ab} | 20.6±0.5 ^a |
| | Enzymatic | 0.8±0.4 ^{ab} | 19.1±0.3 ^a |
| Kimpo | Alkaline steeping | 1.4±0.3 ^a | 19.6±0.2 ^a |
| | Enzymatic | 1.2±0.3 ^{ab} | 17.3±0.3 ^b |
| Pyeongtaek | Alkaline steeping | 0.6±0.1 ^b | 19.6±0.8 ^a |
| | Enzymatic | 0.6±0.1 ^b | 18.9±0.3 ^{ab} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

(나) 쇄미전분의 형태학적 특성

알칼리 침지법과 효소법을 이용하여 쇄미로부터 제조된 쌀전분들의 형태학적 특성을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하여 Fig. 1-21에 나타내었다. 모든 쌀전분들은 일반적으로 쌀전분들에서 관찰되는 날카로운 경계를 가지는 불규칙한 다각형의 입자상을 나타내었으며, 추출법에 따른 쌀전분의 구조적인 변형은 관찰되어지지 않았다. 하지만 김포 지역의 쇄미로부터 제조된 쌀전분들은 다른 것들과 비교할 때, 쌀전분 입자들 이외의 불순물들이 존재하였는데, 이는 Table 1-17에 제시된 것처럼 다른 지역의 쌀전분들과 비교하여 높은 단백질 함량을 보유하고

있는 것을 고려하면 김포 지역의 쌀전분들에서 관찰된 불순물들은 쉐미의 단백질 잔유물들 때문인 것으로 생각되어진다.

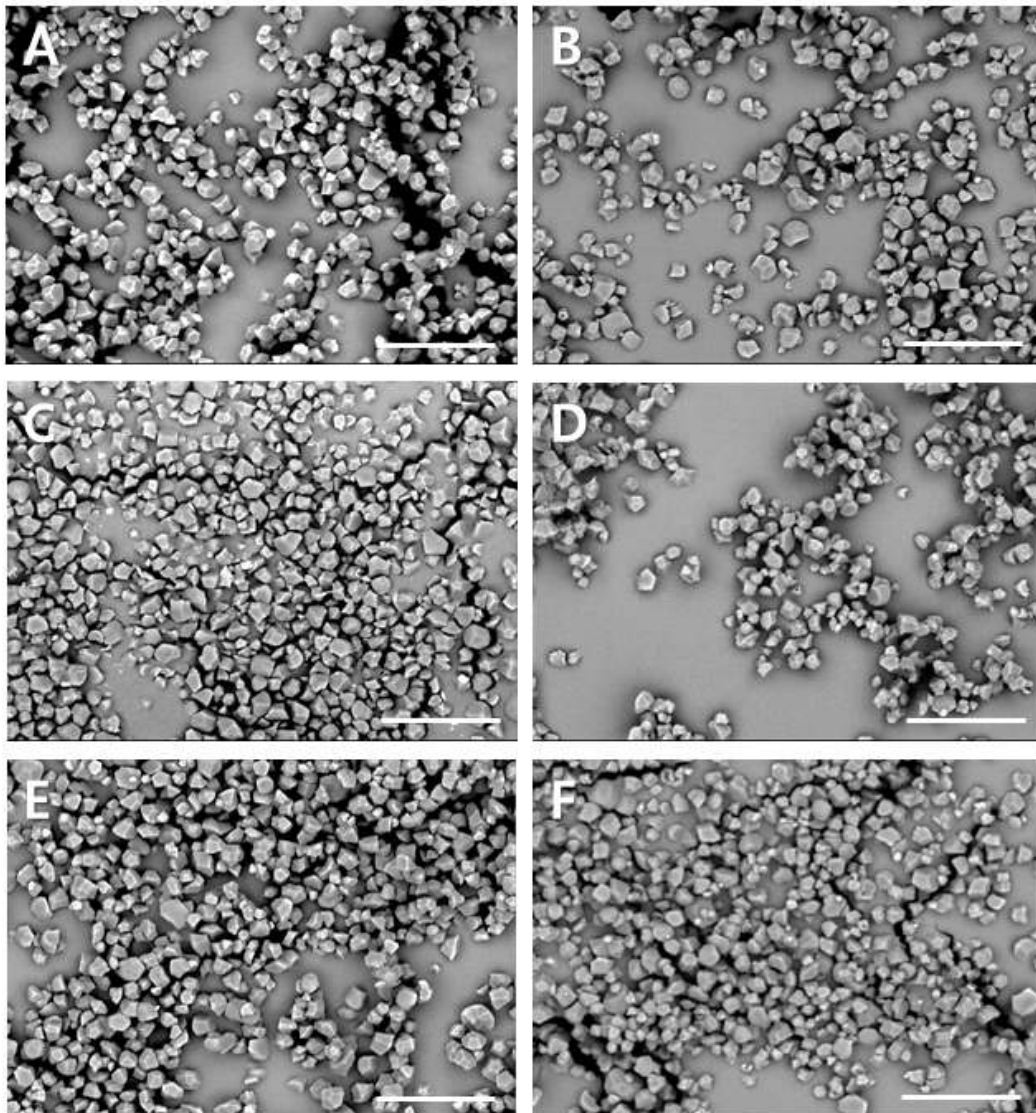


Fig. 1-21. Morphological properties of starches from broken rice of Yesan (A & B), Kimpo (C & D), and Pyeongtaek (E & F) regions using alkaline steeping (A, C, & E) and enzymatic (B, D, & F) methods (scale bars=30 μ m).

(다) 쉐미전분의 X선 회절패턴 및 상대적 결정도

알칼리 침지법과 효소법을 이용하여 쉐미로부터 제조된 쌀전분들의 X선 회절패턴과 상대적 결정도를 조사하여 각각 Fig. 1-22과 Table 1-18에 나타내었다. 알칼리 침지법과 효소법으로 추출된 쌀전분들의 X선 회절패턴은 일반적으로 곡류전분에서 관찰되는 전형적인 A형 결정 패턴을 나타내었으며, 쌀전분의 제조방법에 따른 유의적인 차이는 관찰되지 않았다(Fig. 1-22). 또한 상대적 결정도는 알칼리 침지법과 효소법에 의한 쌀전분들이 예산 지역의 경우 각각 24.6와 22.5%를, 김포 지역의 경우 각각 23.2와 21.3%를, 평택 지역의 경우는 각각 23.5와 25.9%를 나

타내었으며, 주어진 지역 내에서 쌀전분 제조방법에 따른 상대적 결정도의 유의적인 차이는 관찰되지 않았다(Table 1-18).

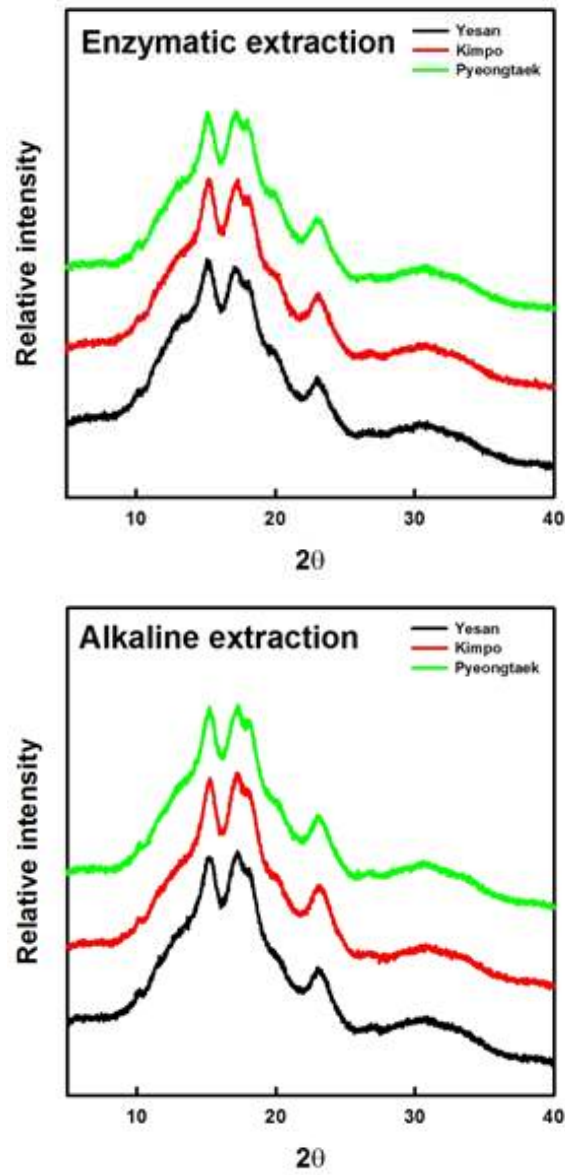


Fig. 1-22. X-ray diffraction patterns of starches from broken rice of Yesan, Kimpo, and Pyeongtaek regions using alkaline steeping and enzymatic methods.

Table 1-18. Relative crystallinities¹⁾ of starches from broken rice using alkaline steeping and enzymatic methods

| Broken rice | Starch preparation | Relative crystallinity (%) |
|-------------|--------------------|----------------------------|
| Yesan | Alkaline steeping | 24.6±0.2 ^a |
| | Enzymatic | 22.5±1.4 ^a |
| Kimpo | Alkaline steeping | 23.2±0.4 ^a |
| | Enzymatic | 21.3±1.7 ^a |
| Pyeongtaek | Alkaline steeping | 23.5±0.1 ^a |
| | Enzymatic | 25.9±0.7 ^a |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

(라) 쏘미전분의 용해도와 팽윤력

알칼리 침지법과 효소법을 이용하여 지역별 쏘미로부터 제조된 쌀전분들의 용해도와 팽윤력을 분석하여 Fig. 1-23에 제시하였다. 용해도는 알칼리 침지법과 효소법에 의한 쌀전분들이 예산 지역의 것에 있어 각각 5.8과 4.0%, 김포 지역의 것에 있어 각각 4.3과 4.9%, 평택 지역의 것에 있어 각각 3.8과 3.8%이었다. 예산 지역의 쌀전분은 효소법을 사용할 경우 용해도가 알칼리 침지법에 비해 유의적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었지만, 김포 및 평택 지역의 것들은 쌀전분 제조방법에 따른 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 한편 쌀전분의 팽윤력은 예산 지역의 것에 있어 알칼리 침지법이 10.6 g/g, 효소법이 8.5 g/g으로 효소법에 의해 팽윤력이 감소하는 것을 관찰하였으며, 김포 지역의 것에 있어서도 팽윤력의 수준에 있어 차이는 있지만 예산 지역의 쌀전분에서 관찰된 것과 동일한 양상이 관찰되었다. 그러나 평택 지역의 알칼리 침지법과 효소법에 의한 쌀전분들의 팽윤력은 각각 9.3과 9.2 g/g으로 쌀전분 제조방법에 따른 유의적 차이를 나타나지 않았다.

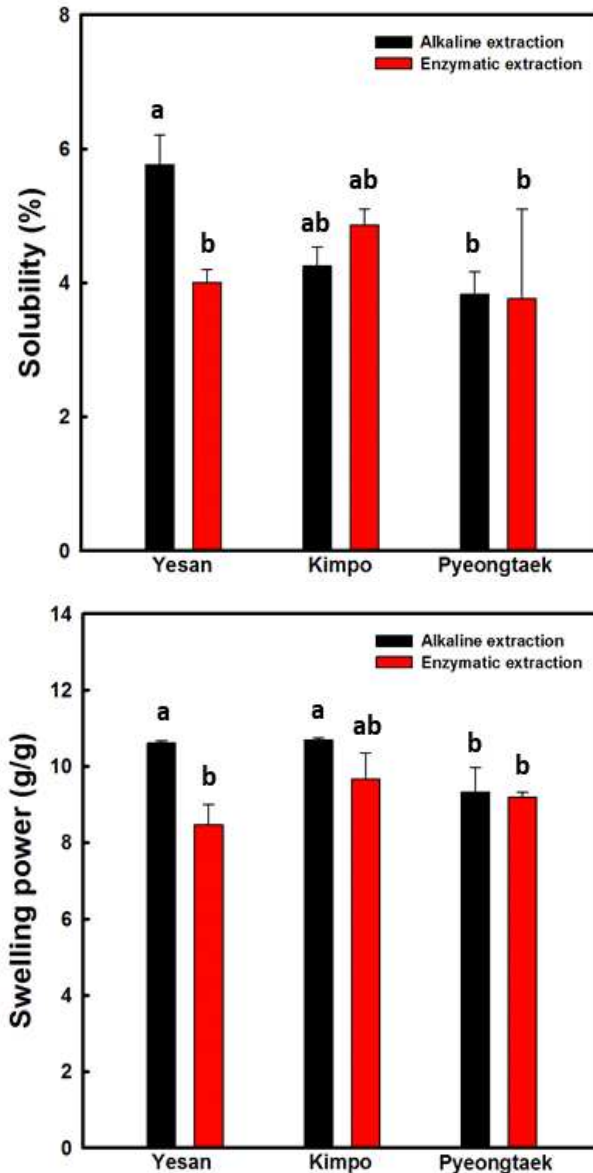


Fig. 1-23. Solubility and swelling power of starches from broken rice using alkaline steeping and enzymatic methods. Bars sharing the same lowercase letters are not significantly different at $p < 0.05$.

(마) 쉐미전분의 호화특성

시차주사열량계를 이용하여 알칼리 침지법과 효소법을 이용하여 쉐미로부터 제조된 쌀전분들의 호화 특성을 조사하였다(Table 1-19). 알칼리 침지법에 의한 쌀전분의 호화개시온도는 55.2-57.0°C, 호화최고온도는 62.6-63.2°C, 호화종결온도는 70.2-71.6°C의 범위를 나타내었다. 효소법에 의한 쌀전분들의 호화개시온도, 호화최고온도, 호화종결온도는 각각 61.6-62.2°C, 65.5-66.0°C, 70.4-71.2°C의 온도범위에 있었다. 효소법에 의한 쌀전분들의 호화개시온도와 호화 피크온도는 유의적으로 증가하는 경향이 세지역의 쌀전분들에서 공통적으로 관찰되었다.

Table 1-19. Gelatinization properties¹⁾ of starches from broken rice using alkaline steeping and enzymatic methods

| Broken rice | Starch preparation | Gelatinization temperature(°C) | | | Gelatinization enthalpy (J/g) |
|-------------|--------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| | | Onset | Peak | End | |
| Yesan | Alkaline steeping | 55.4±0.4 ^c | 62.6±0.1 ^b | 71.1±0.3 ^{ab} | 12.1±0.2 ^{ab} |
| | Enzymatic | 62.1±0.5 ^a | 66.0±0.5 ^a | 71.2±0.8 ^{bc} | 14.7±2.0 ^b |
| Kimpo | Alkaline steeping | 55.2±0.4 ^c | 62.8±0.3 ^b | 71.6±0.1 ^a | 12.4±0.1 ^{ab} |
| | Enzymatic | 62.2±0.0 ^a | 65.5±0.1 ^a | 70.6±0.1 ^a | 11.7±1.8 ^a |
| Pyeongtaek | Alkaline steeping | 57.0±0.1 ^b | 63.2±0.1 ^b | 70.2±0.1 ^c | 12.4±0.6 ^{ab} |
| | Enzymatic | 61.6±0.1 ^a | 65.5±0.2 ^a | 70.4±0.2 ^{bc} | 13.9±0.6 ^{ab} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

Zhou et al. (2010)은 전분의 호화온도의 상승은 전분입자 내의 결정성 향상을 나타낸다고 하였다. Tester and Morrison (1990)은 호화종결온도와 호화개시온도의 차이(호화온도범위)가 적을수록 전분입자의 결정구조의 완전성(perfection)이 향상된다고 하였다. 본 연구에서 알카리 침지법과 효소법에 의해 제조된 쌀전분들의 호화온도범위는 예산 지역의 것이 각각 15.7와 9.1°C, 김포 지역의 것이 각각 16.4와 8.4°C, 평택 지역의 것이 각각 13.2와 8.8°C로 효소법에 의해 쌀전분들의 호화온도범위가 감소하였다. 따라서 효소법은 쌀전분들의 결정성을 향상시켜 높은 호화온도와 좁은 호화온도범위를 나타내는 쌀전분을 제조하는 것으로 생각된다. 또한 효소법에 의해 관찰된 현상들은 annealing된 전분들에서 주로 관찰되는 것으로(Zavareze & Dias, 2011), 효소법은 50°C에서 24시간 동안 효소반응을 진행하는 동안 동시에 추출된 쌀전분에 대해 annealing에 의한 물리적 변성도 함께 진행시키는 것 같다. 한편 쌀전분들의 호화엔탈피는 알카리 침지법에 의한 것들이 12.1-12.4 J/g, 효소법에 의한 것들이 11.7-14.7 J/g의 온도범위를 나타내었다. 이는 Zavareze and Dias (2011)가 전분입자의 호화엔탈피는 annealing에 의해 영향을 받지 않는 경우도 있다고 보고한 것과 동일하다. 따라서 효소법으로부터 전분을 추출한 경우 전분입자들에 있어 annealing 현상이 일어나는 것으로 생각된다.

(바) 쇄미전분의 페이스팅 점도 특성

알칼리 침지법과 효소법을 이용하여 지역별 쇄미로부터 제조된 쌀전분들의 페이스팅 점도 프로파일 및 특성치들을 신속점도분석기를 이용하여 분석하여 각각 Fig. 5와 Table 5에 나타내었다. 쌀전분들의 페이스팅 점도 프로파일들은 쌀전분 제조방법에 따라 유의적인 차이를 나타내었다(Fig. 1-24). 알칼리 침지법에 의한 쌀전분들과 비교하여 효소법에 의한 것들의 페이스팅 점도는 늦게 발달하여 높은 수준을 나타내었다. 특히 예산, 김포, 평택 지역의 쇄미들 모두 효소법에 의해 최고점도와 최저점도가 유의적으로 증가하는 현상이 관찰되었다(Table 1-20). 이는 Table 4의 호화특성에서 설명한 것처럼 효소법에 의해 쌀전분을 추출하는 동안 annealing 현상도 동시에 발생한 결과인 것으로 생각된다.

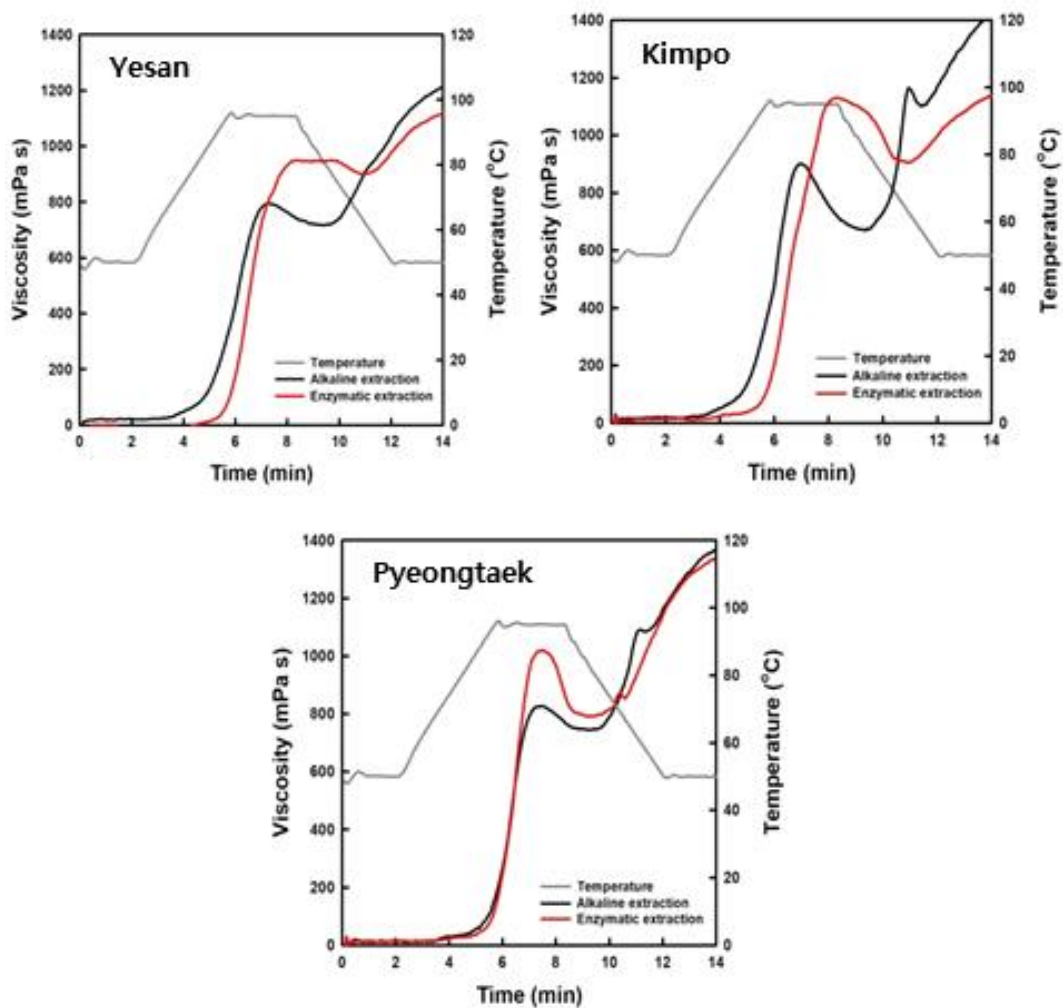


Fig. 1-24. Pasting viscosity profiles of starches from broken rice using alkaline steeping and enzymatic methods.

Table 1-20. Pasting viscosity parameters¹⁾ of starches from broken rice using alkaline steeping and enzymatic methods

| Broken rice | Starch preparation | T _p ²⁾ (°C) | Pasting viscosity (mPa · s) | | | | |
|-------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | | | Peak | Trough | Breakdown | Final | Setback |
| Yesan | Alkaline steeping | 93.0±0.6 ^b | 795.0±5.7 ^f | 716.0±17.0 ^c | 79.0±11.3 ^{bc} | 1214.0±4.9 ^c | 498.0±12.0 ^c |
| | Enzymatic | 95.0±1.0 ^{ab} | 951.0±1.4 ^c | 899.0±0.7 ^a | 53.0±0.7 ^c | 1118.0±22.6 ^d | 220.0±23.3 ^d |
| Kimpo | Alkaline steeping | 91.0±0.6 ^c | 903.0±0.7 ^d | 669.0±1.4 ^d | 234.0±2.1 ^a | 1430.0±41.7 ^a | 761.0±43.1 ^a |
| | Enzymatic | 96.0±0.0 ^a | 1130.0±8.5 ^a | 906.0±9.2 ^a | 225.0±0.7 ^a | 1138.0±14.1 ^{cd} | 233.0±4.9 ^d |
| Pyeongtaek | Alkaline steeping | 96.0±0.5 ^a | 827.0±8.5 ^e | 744.0±14.1 ^c | 83.0±5.7 ^b | 1368.0±4.2 ^{ab} | 624.0±18.4 ^b |
| | Enzymatic | 96.0±0.1 ^a | 1020.0±5.7 ^b | 790.0±6.4 ^b | 232.0±12.0 ^a | 1337.0±16.3 ^b | 547.0±22.6 ^{bc} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

²⁾Pasting temperature.

다. 고미를 이용한 생촉매(단백질분해효소) 쌀전분 추출·정제 공정 설계

(1) 고미에 대한 구축된 효소법의 적용 가능성

알칼리 침지법과 구축된 효소법을 이용하여 고미로부터 전분을 추출하였을 때, 고미전분의 추출수율은 알칼리 침지법에 의하면 고미의 종류에 관계없이 65% 이상으로 돼미전분과 유사한 수율을 나타내었다. 효소법에 의할 경우 2015년 한국산 백미는 71.4%, 2017년 한국산 백미는 82.6%, 2015년 중국산 현미는 59.2%, 2015년 태국산 백미는 74.9%의 수율을 나타내었고, 2017년 한국산 백미가 가장 높았다. 한편 알칼리 침지법과 효소법에 의해 제조된 고미전분들의 조단백질 함량을 측정하여 **Table 1-21**에 제시하였다. 알칼리 침지법에 의한 고미전분들은 0.5-1.8%의 범위를 나타낸 반면, 효소법에 의한 고미전분들은 모두 3% 이상으로 상업적인 사용이 불가능한 것으로 판단되었다. 따라서 전분 유를 여과한 후 원심분리를 통해 회수된 전분층의 상층부에서 발견된 부드러운 tailed starch 층(**Fig. 1-25**)이 고미전분의 높은 단백질 함량과 관련이 있는지에 대해 알아보기 위해 2015년 한국산 현미를 구축된 효소법으로 추출한 후 시약스폰을 사용하여 tailed starch 층을 scrapping하여 제거하였다. Tailed starch 층을 제거하여 제조한 2015년 한국산 현미의 추출수율은 49.7% 였으며, 단백질 함량은 0.5%이었다. 결과적으로 고미전분의 높은 추출수율과 조단백질 함량은 고미를 원료로 구축된 효소법에 의해 전분을 제조하는 과정에서 여전히 제거되지 않고 남아있는 단백질 및 tailed starch 층들 때문인 것으로 판단된다.

Table 1-21. Crude protein contents¹⁾ of starches from staled rice using alkaline steeping and enzymatic methods

| Staled rice | Starch extraction | Crude protein (% _{d.b}) |
|-------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| 2015 Korean rice | Alkaline steeping | 0.5±0.0 ^d |
| | Enzymatic | 3.6±0.0 ^b |
| 2017 Korean rice | Alkaline steeping | 0.5±0.0 ^d |
| | Enzymatic | 4.1±0.1 ^b |
| 2015 Korean brown rice | Alkaline steeping | 0.8±0.8 ^{cd} |
| | Enzymatic | 0.5±0.0 ^d |
| 2015 Chinese brown rice | Alkaline steeping | 1.8±0.4 ^c |
| | Enzymatic | 3.9±0.4 ^b |
| 2015 Thai rice | Alkaline steeping | 1.8±0.4 ^c |
| | Enzymatic | 5.5±0.4 ^a |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.



Fig. 1-25. Appearance of starch cakes after centrifugation, following the enzymatic method.

주사전자현미경을 이용하여 알칼리 침지법과 효소법에 의해 제조된 고미전분들의 형태학적 특성을 관찰하여 Fig. 1-26에 나타내었다. 고미전분은 쉐미전분에서 관찰된 것처럼 날카로운 경계면을 가지는 불규칙한 다각형 입자상을 나타내었다. 모든 고미전분들의 형태적 변형은 관찰되지 않았으며, 효소법에 의한 전분입자들의 손상 또한 나타나지 않았다. 알칼리 침지법에 의한 고미전분들(Fig. 1-26A, C, E, G, & I)의 경우 전분입자들 이외의 불순물들이 관찰되지 않았지만, 효소법에 의한 고미전분들(Fig. 1-26B, D, H, & J)은 전분입자와는 형태학적으로 다른 모양의 불순물들이 존재하였다. 반면 2015년 한국산 현미의 효소반응 후 원심분리로부터 회수된 전분 층의 상층부의 단백질 및 tailed starch층을 제거한 고미전분(Fig. 1-26F)은 알칼리 침지법에 의한 고미전분들과 유사하게 불순물들이 관찰되지 않았다. 이러한 관찰은 Table 1-21에 제시된 고미전분들의 조단백질 함량과 유사한 경향을 나타내는 것 같다. 결과적으로 구축된 효소법은 고미를 제외한 정미와 쉐미에 적용 가능한 것으로 판단하였으며, 고미전분의 경우 부드러운 tailed starch 층을 제거해야 상업적인 사용이 가능한 단백질 함량에 도달할 것으로 생각된다. 따라서 2015년 한국산 현미를 제조한 것과 동일하게 모든 고미전분의 tailed starch층을 제거하여 추출해야 할 것으로 판단하였으며, 기존의 tailed starch층을 scrapping하여 제조하는 방법은 상업적인 공정에 적용이 불가능 할 것으로 생각되어 진공펌프를 사용한 새로운 방법을 도입하게 되었다.

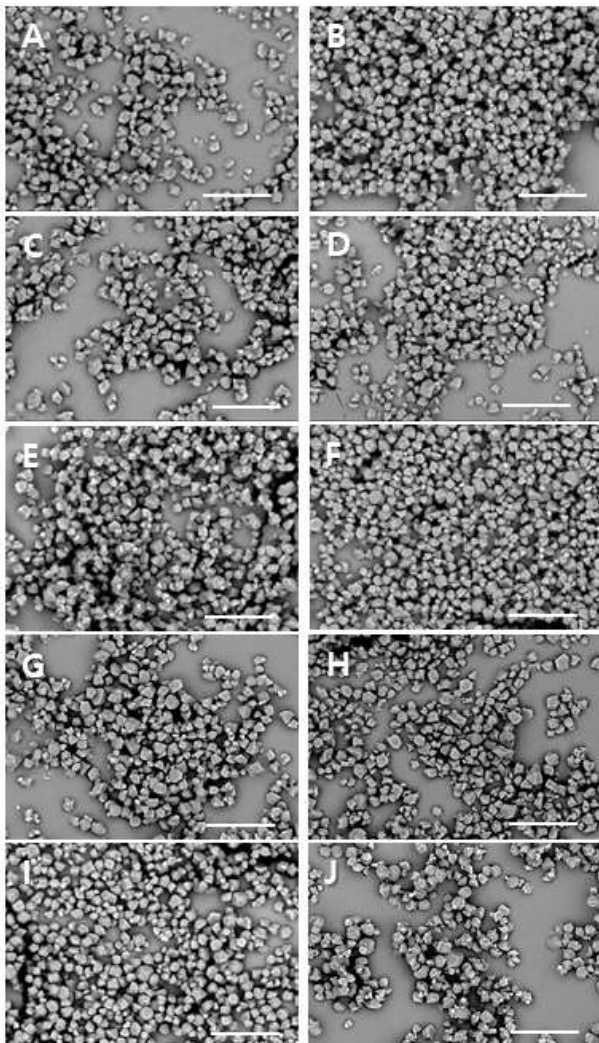


Fig 1-26. Morphological properties of starches from staled rice of 2015 Korean rice (A & B), 2017 Korean rice (C & D), 2015 Korean brown rice (E & F), 2015 Chinese brown rice (G & H), and 2015 Thai rice (I & J) using alkaline steeping (A, C, E, G, & I) and enzymatic (B, D, F, H, & J) methods (scale bar=30 μ m).

(2) 개선된 효소법의 구축

구축된 효소법에 suction process를 적용한 개선된 효소법의 쌀전분 추출·정제 공정을 Fig. 1-27에 나타내었다. 개선된 효소법과 관련하여, 기존 효소법(Fig. 1-14)의 효소반응 공정까지는 동일하게 진행한다. 효소반응이 끝난 효소반응물은 500 mesh 표준체만을 사용하여 여과하여 얻은 전분 유에 과량의 물을 첨가하여 4℃에서 12시간 이상 침지한다. 이 후 진공펌프를 활용하여 제조된 suction 장치를 사용하여 상층액과 단백질을 부드러운 tailed starch 층을 흡입하여 제거하고, 과량의 물을 가하여 침전물을 분산시킨다. 이와 같은 쌀전분의 정제과정을 2-3회 반복하였고, tailed starch 층이 제거된 전분 층은 세척, 탈수 및 건조과정을 거쳐 쌀전분을 제조하였다. 개선된 효소법의 효과를 확인하기 위해 2015년 한국산 현미를 사용하여 개선된 효소법에 의해 제조된 고미전분의 조단백질 함량은 0.7%로 상업적인 사용이 가능한 수준이었고, 앞서 scrapping하여 제조된 2015년 한국산 현미의 조단백질 함량(0.5%, Table 1-21)과 유의적인 차이가 나타나지 않아 suction 장치를 적용한 개선된 효소법은 고미로부터 고미전분을 제조하는데 적용이 가능하였으며, 정미와 쇤미에도 역시 사용이 가능한 방법인 것 같다.

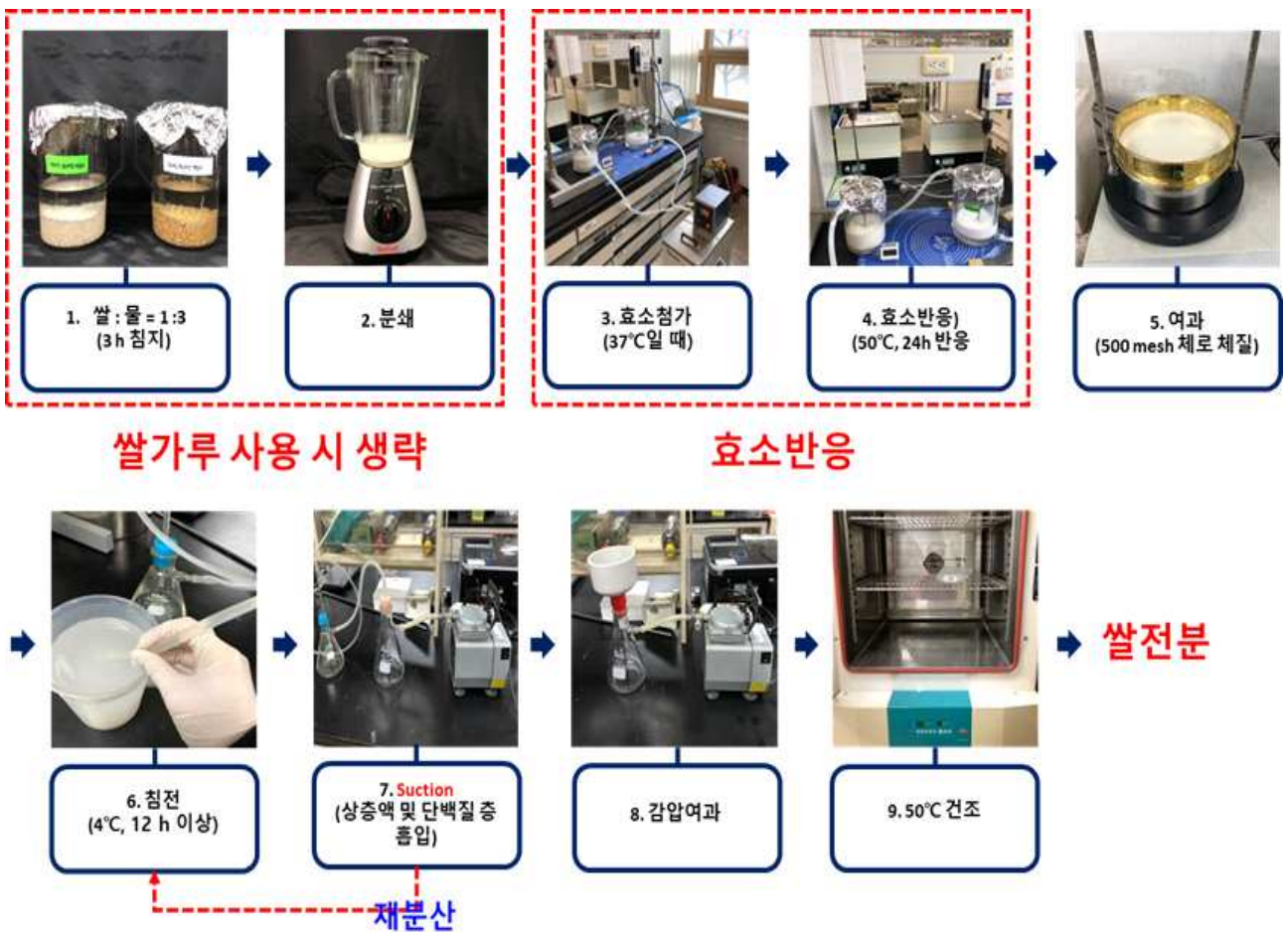


Fig. 1-27. Schematic diagram for rice starch production using the improved enzymatic method.

(3) 개선된 효소법의 적용가능성 평가

개선된 효소적 쌀전분 추출·정제법의 유효성을 확인하기 위해 도정된 멥쌀을 이용하여 쌀전분을 제조하고, 동일한 멥쌀로부터 알칼리 침지법에 의해 제조된 쌀전분과 물리화학적 특성을 비교하였다. 개선된 효소법에 의한 쌀전분의 조단백질 함량은 1.0%이었고, 알칼리 침지법에 의한 쌀전분의 조단백질은 0.7% 이었다. 따라서 개선된 효소법은 쌀전분의 단백질 층을 효과적으로 제거하여 쌀전분의 순도를 향상시키는 것으로 확인되었다. 알칼리 침지법과 개선된 효소법에 의한 쌀전분들의 총 전분 함량, 겉보기 아밀로오스 함량, 용해도와 팽윤력을 Table 1-22에 제시하였다. 알칼리 침지법과 개선된 효소법에 의한 쌀전분들의 총 전분 함량은 각각 90.7%와 89.9%, 겉보기 아밀로오스 함량은 18.0%와 17.4%로 큰 차이를 나타내지 않았다. 그러나 95°C에서 측정된 용해도는 알칼리 침지법이 개선된 효소법에 의한 쌀전분 보다 유의적으로 높은 수준을 나타내었고, 팽윤력도 개선된 효소법에 의한 쌀전분이 알칼리 침지법에 의한 것보다 유의적으로 낮은 수준을 나타내었다.

Table 1-22. Total starch, apparent amylose, solubility and swelling power¹⁾ of rice starches isolated from alkaline steeping and improved enzymatic methods

| Method | Total starch (%, d.b) | Apparent amylose (%, d.b) | Solubility ²⁾ (%, d.b) | Swelling power ³⁾ (g/g) |
|----------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Alkaline | 90.7±0.4 ^a | 18.0±0.1 ^a | 7.9±0.1 ^a | 19.9±0.1 ^a |
| Enzyme | 89.9±0.2 ^b | 17.4±0.1 ^b | 3.1±0.1 ^b | 10.3±0.0 ^b |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

²⁾determined at 95°C.

알칼리 침지법과 개선된 효소법에 쌀전분들의 호화특성은 Table 1-23에 나타내었다. 알칼리 침지법에 의한 쌀전분들의 호화온도가 개선된 효소법에 의한 것들보다 낮은 수준을 유지하였고, 호화엔탈피에서는 반대의 경향을 나타내었다. 이것은 개선된 효소법의 공정 중 저온 침지가 있어 쌀전분들에 있어 annealing 현상이 발생된 결과인 것 같고, 용해도와 팽윤력의 결과를 설명하는 것 같다. 페이스팅 점도 프로파일에 있어(Fig. 1-28), 개선된 효소법에 의한 쌀전분들의 페이스팅이 알칼리 침지법에 비해 지연되었으며 전반적으로 높은 수준의 페이스팅 점도를 나타내었다. 전반적으로 개선된 효소법은 쌀전분의 특성들을 알칼리 침지법에 의한 것과 다른 경향을 나타내었으나, 조단백질 함량을 낮추어 상업적으로 활용될 수 있는 쌀전분을 제조할 수 있는 것으로 판단된다.

Table 1-23. Gelatinization properties¹⁾ of rice starches isolated from alkaline steeping and improved enzymatic methods

| Method | Gelatinization temperature (°C) | | | Gelatinization enthalpy (J/g) |
|----------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | Onset | Peak | Completion | |
| Alkaline | 58.0±0.2 ^b | 64.7±0.3 ^b | 71.8±0.3 ^a | 14.7±0.0 ^a |
| Enzyme | 62.9±0.1 ^a | 66.6±0.1 ^a | 71.5±0.1 ^a | 13.9±0.1 ^b |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

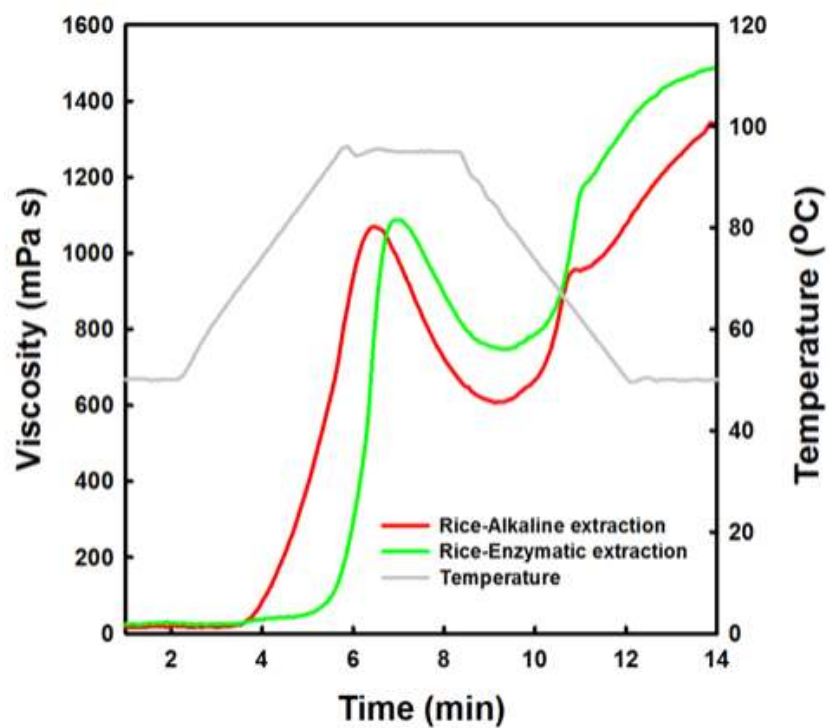


Fig. 1-28. Pasting viscosity profiles of rice starches isolated from alkaline steeping and improved enzymatic methods

(4) 개선된 효소법에 의한 고미전분의 특성 분석

개선된 효소법을 이용하여 고미로부터 쌀전분을 제조하고 알칼리 침지법에 의한 것들과 물리화학적 특성을 비교하였다. 알칼리 침지법에 의한 쌀전분의 수율은 원산지와 생산연도에 관계없이 70% 이상을 나타내었으나, 개선된 효소법은 약 60~65%의 수율을 나타내어 개선된 효소법이 알칼리 침지법보다 전반적으로 낮은 수율을 나타내었다. 이들의 조단백질 함량은 모두 1% 정도의 수준을 나타내어 상업적인 쌀전분으로써 가치가 있었다.

(가) 고미전분의 화학적 특성

알칼리 침지법과 개선된 효소법으로 제조된 고미전분들의 총 전분 및 겔보기 아밀로오스 함량을 Table 1-24에 제시하였다. 총 전분 함량은 알칼리 침지법에 의한 고미전분이 88.3-92.2%, 개선된 효소법에 의한 고미전분이 88.1-94.2%의 범위에 있었다. 2015년 한국산 백미와 2015년 한국산 현미의 경우 쌀전분 제조방법에 따른 유의적인 차이가 나타나지 않았으며, 2017년 한국산 백미와 2015년 한국산 현미에 개선된 효소법을 적용할 경우 이들 고미전분의 총 전분 함량은 알칼리 침지법에 비해 증가하는 경향을 나타내었으나, 태국산 백미의 경우에는 반대의 경향을 나타내었다. 한편 겔보기 아밀로오스 함량은 알칼리 침지법에 의한 고미전분이 18.2-25.0%, 개선된 효소법에 의한 고미전분이 17.6-28.1%의 범위를 나타내었다. 2015년 한국산 백미, 2017년 한국산 백미, 2015년 중국산 현미의 경우 쌀전분 제조방법에 따른 유의적 차이는 나타나지 않았으며, 개선된 효소법에 의해 2015년 한국산 현미로부터 제조된 고미전분에서는 알칼리 침지법에 비해 증가하는 경향을, 2015년 태국산 백미로부터 제조된 고미전분에서는 반대의 경향이 관찰되었다.

Table 1-24. Total starch and apparent amylose contents, and relative crystallinity¹⁾ of starches from staled rice using alkaline steeping and improved enzymatic methods

| Staled rice | Starch preparation | Total starch (%, d.b) | Apparent amylose (%, d.b) | Relative crystallinity (%) |
|----------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 2015 Korean rice | Alkaline steeping | 91.3±0.0 ^{cd} | 20.1±0.1 ^{cd} | 25.4±0.7 ^b |
| | Improved enzymatic | 91.2±0.0 ^{cd} | 18.5±0.3 ^{cdef} | 25.1±0.2 ^b |
| 2017 Korean rice | Alkaline steeping | 88.3±0.1 ^e | 19.4±0.8 ^{cdef} | 25.1±0.3 ^b |
| | Improved enzymatic | 94.2±1.0 ^a | 19.6±0.6 ^{cde} | 21.1±0.4 ^c |
| 2015 Korean brown rice | Alkaline steeping | 91.0±0.9 ^{cd} | 20.5±0.5 ^c | 25.9±0.5 ^b |
| | Improved enzymatic | 93.2±0.6 ^{ab} | 18.0±0.7 ^{ef} | 17.7±0.4 ^e |
| 2015 Chinese brown rice | Alkaline steeping | 89.4±0.2 ^{de} | 18.2±0.6 ^{def} | 24.3±0.3 ^b |
| | Improved enzymatic | 89.9±0.1 ^e | 17.6±0.3 ^f | 29.5±0.1 ^a |
| 2015 Thai rice | Alkaline steeping | 92.2±0.2 ^{bc} | 25.0±0.1 ^b | 24.9±0.5 ^b |
| | Improved enzymatic | 88.1±0.4 ^{de} | 28.1±0.4 ^a | 18.1±0.5 ^d |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

(나) 고미전분의 형태학적 특성

알칼리 침지법과 개선된 효소법에 의한 쌀전분들의 형태학적 특성을 전자주사현미경을 이용하여 관찰하였다(Fig. 1-29과 Fig. 1-30). 고미의 원산지나 생산연도에 따른 쌀전분 입자들의 형태학적 특성은 큰 차이를 보이지 않았다. 또한 쌀전분들의 제조방법에 따른 형태학적 특성의 차이도 없는 것으로 보인다.

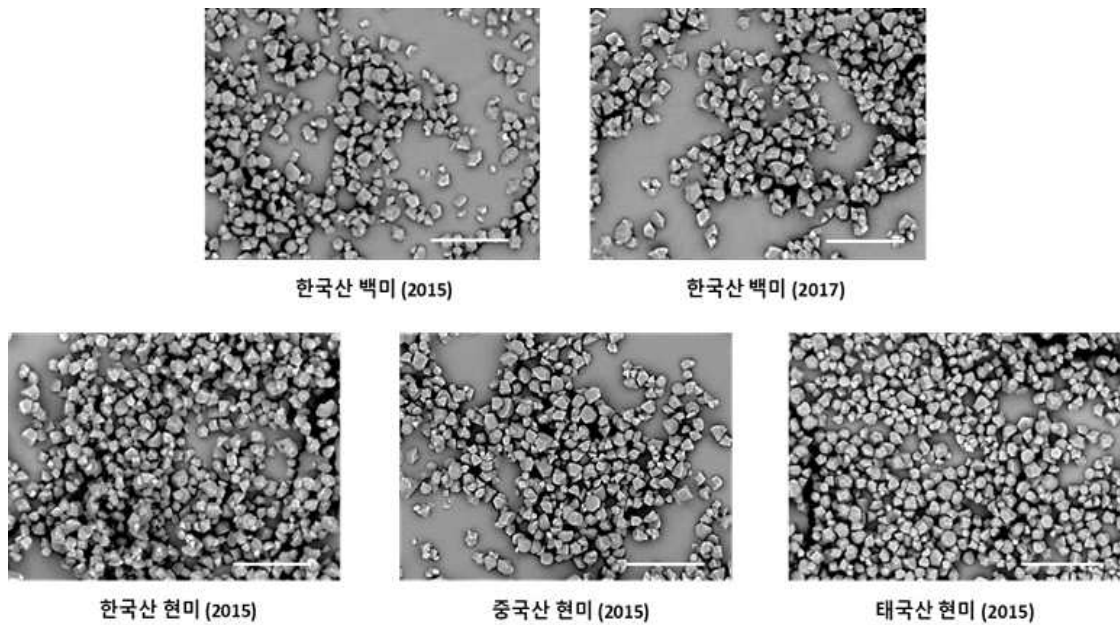


Fig. 1-29. SEM images of starches isolated from staled rice using the alkaline steeping method (scale bar=10 μ m).

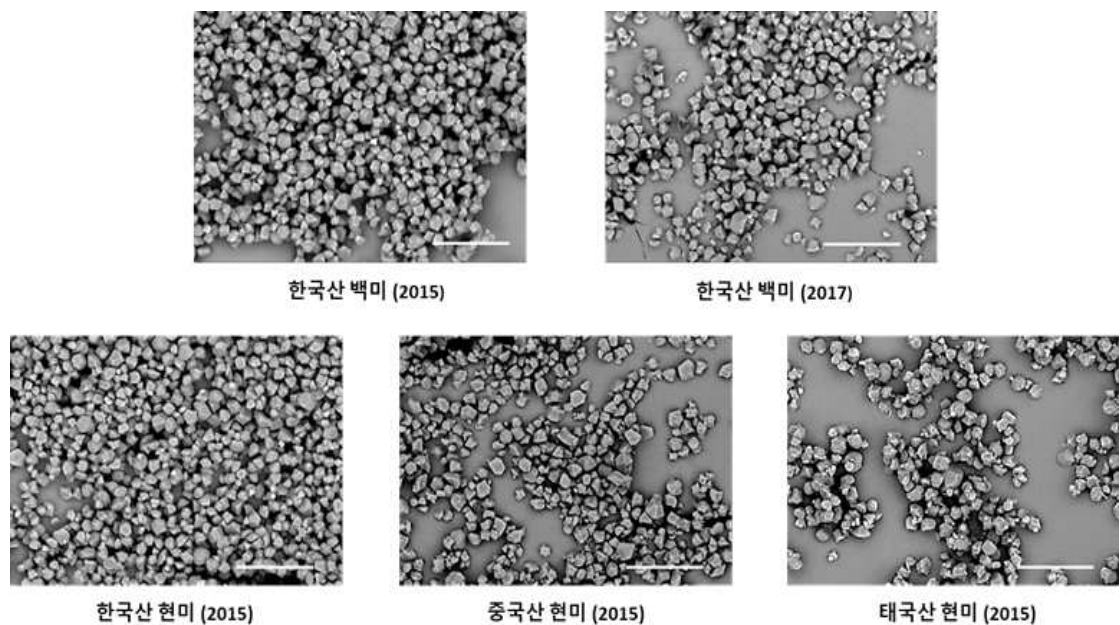


Fig. 1-30. SEM images of starches isolated from staled rice using the improved enzymatic method (scale bar=10 μ m).

(다) 고미전분의 X선 회절패턴 및 상대적 결정화도

X선 회절패턴을 조사하여 Fig. 1-31에, X선 회절패턴으로부터 계산된 상대 결정화도는 Table 1-24에 나타내었다. 알칼리 침지법과 개선된 효소법에 의한 쌀전분들은 결정 피크들의 강도에 있어 차이가 있었지만 전형적인 A형 결정패턴을 나타내었다. 상대 결정화도는 한국 2015년산 고미에 있어서는 유의적인 차이가 없었으나 한국 2017년산 백미, 태국 2015년산 백미, 중국 2015년산 현미는 알칼리 침지법에 의한 것들이 높은 상대 결정화도를 나타내었다. 반면 한국 2015년산 현미는 개선된 효소법에 의한 것이 높은 상대 결정화도를 나타내었다. 이러한 차이는 개선된 효소법이 알칼리 침지법 보다 전분을 분리하는데 장시간이 걸리며 저온에서 침지하는 공정의 존재와 이의 시간에 따라 쌀전분의 결정구조의 변화가 발생했기 때문으로 판단된다. 또한 개선된 효소법에 사용하는 Protamex 단백질분해효소의 극히 적은 전분 가수분해효소 활성의 영향일 수도 있다.

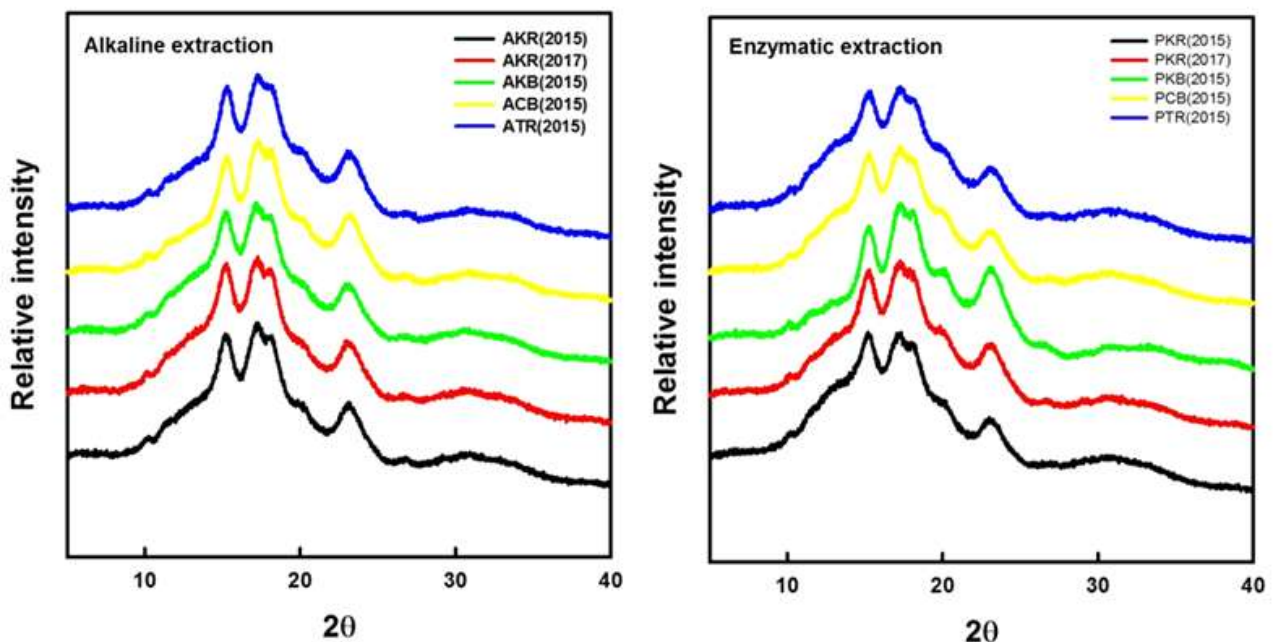


Fig. 1-31. X-ray diffractograms of starches isolated from staled rice using alkaline steeping and improved enzymatic methods.

(라) 고미전분의 용해도와 팽윤력

알칼리 침지법과 개선된 효소법으로 제조된 고미전분들의 용해도와 팽윤력을 조사하였다 (Fig. 1-32). 알칼리 침지법과 개선된 효소법에 의한 고미전분들의 용해도는 각각 2015년 한국산 백미의 경우 2.9와 4.2%, 2017년 한국산 백미는 2.5와 4.9%, 2015년 한국산 현미는 3.1와 4.8%, 2015년 중국산 현미는 1.7와 1.7%, 그리고 2015년 태국산 백미는 2.7와 7.0%이었고, 2015년 중국산 현미로 부터의 고미전분들을 제외한 다른 고미전분들은 개선된 효소법에 의해 용해도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 단백질가수분해효소 내에 존재하는 전분가수분해효소인 amylase 계통 효소들에 의한 전분입자들의 부분적인 손상으로 인한 leaching 현상이 발생되었기 때문으로 생각된다(Srichungwong et al., 2005).

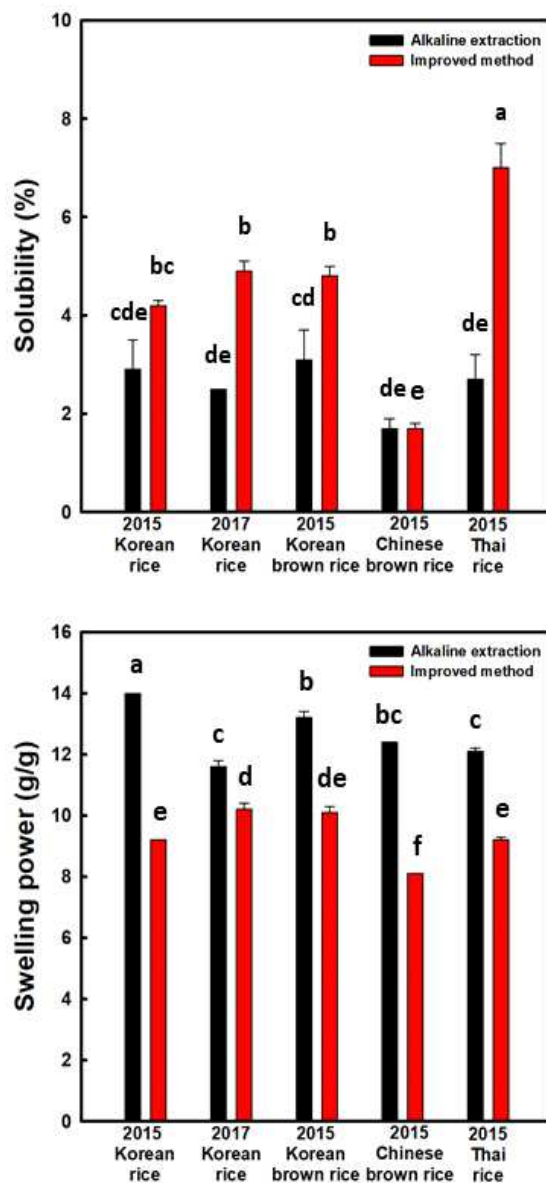


Fig. 1-32. Solubility and swelling power of starches from staled rice using alkaline steeping and improved enzymatic methods. Bars sharing the same lowercase letters are not significantly different at $p < 0.05$.

한편 고미전분들의 팽윤력은 알칼리 침지법의 경우 11.6-14.0 g/g, 개선된 효소법은 8.1-10.2 g/g의 범위 내에 존재하였으며, 고미의 종류에 관계없이 개선된 효소법에 의해 모두 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었다. Wani et al. (2015)에 따르면 아밀로오스는 전분입자의 팽윤을 억제시킨다고 보고하였다. 하지만 Table 1-24에 제시된 것과 같이 2015년 태국산 백미로 부터의 고미전분을 제외한 다른 고미전분들의 아밀로오스 함량은 알칼리 침지법에 의한 것들과 유의적인 차이를 나타나지 않았거나 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 개선된 효소법에 의한 고미전분들에 있어 팽윤력이 감소하는 것은 아밀로오스 함량의 차이에 의한 것 보다는 췌미전분과 마찬가지로 50°C에서 24시간 동안 반응한 후 일주일 이상의 침지로 인하여 amylopectin의 규칙성이 부여되어 전분입자의 결정성이 향상되는 annealing 현상이 발생하였기 때문으로 판단된다.

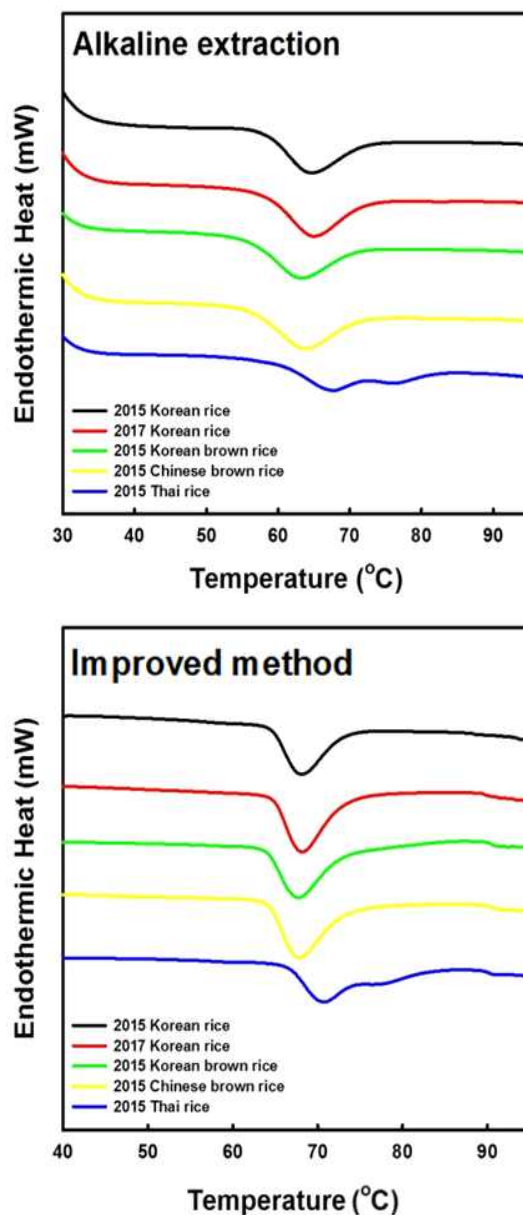


Fig. 1-33. DSC thermograms of starches from staled rice using alkaline steeping and improved enzymatic methods.

(마) 고미전분의 호화특성

시차주사열량계를 이용하여 알칼리 침지법과 개선된 효소법으로 제조된 고미전분들의 DSC thermograms과 호화특성을 조사하여 각각 Fig. 1-33와 Table 1-25에 제시하였다. 알칼리 침지법으로 제조된 고미전분들의 호화개시온도는 56.2-60.2°C, 호화최고온도는 62.8-67.6°C, 호화종결온도는 71.9-75.6°C의 범위를 나타내었으며, 개선된 효소법에 의한 고미전분들의 호화개시온도, 호화최고온도와 호화종결온도는 각각 62.4-65.0°C, 66.0-69.0°C, 71.3-74.8°C 내에 존재하였다. 개선된 효소법에 의한 고미전분들의 호화개시온도와 호화최고온도가 유의적으로 증가한 것이 관찰되었으며, 호화종결온도와 호화개시온도의 차인 호화온도범위는 알칼리 침지법에 의한 고미전분들에 비해 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 기 구축된 효소법에 의해 제조된 쌀미전분의 호화특성과 유사한 경향을 나타내는 것이었다(Table 1-19). 따라서 개선된 효소법으로 추출 시 24 h 동안 50°C에서 반응 시킨 후 일주일 이상의 침지과정으로 인하여 고미전분에서도 역시 annealing이 발생한 것으로 생각된다. 한편 알칼리 침지법으로 제조된 2015년 한국산 백미, 2017년 한국산 백미, 2015년 한국산 현미, 2015년 중국산 현미, 2015년 태국산 백미의 고미전분들의 호화엔탈피는 각각 16.8, 16.7, 18.0, 17.9, 15.3 J/g이었고, 개선된 효소법으로 제조된 고미전분들의 것은 각각 11.5, 14.3, 12.9, 15.1, 14.0 J/g으로 개선된 효소법에 의한 것들의 호화엔탈피가 2015년 한국산 백미와 2015년 한국산 현미의 경우를 제외하고 유의적인 차이가 나타나지 않았음을 관찰할 수 있었다(Table 1-25). 또한 DSC thermograms을 관찰한 결과 2015년 태국산 백미에서만 특이한 형태의 피크가 관찰되었는데, 이는 품종이 섞이거나 도정 시 국내산 쌀과는 다른 처리를 했기 때문으로 판단되어진다(Fig. 1-33).

Table 1-25. Gelatinization properties¹⁾ of starches from staled rice using alkaline steeping and improved enzymatic methods

| Staled rice | Starch preparation | Gelatinization temperature (°C) | | | Gelatinization enthalpy (J/g) |
|-------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|
| | | Onset | Peak | End | |
| 2015 Korean rice | Alkaline steeping | 58.6±0.6 ^d | 64.6±0.6 ^e | 73.0±1.0 ^b | 16.8±1.0 ^{ab} |
| | Improved enzymatic | 63.0±0.1 ^b | 66.4±0.5 ^{bc} | 71.4±0.3 ^c | 11.5±0.9 ^d |
| 2017 Korean rice | Alkaline steeping | 58.4±0.4 ^d | 64.9±0.2 ^{de} | 72.5±0.1 ^{bc} | 16.7±0.2 ^{ab} |
| | Improved enzymatic | 63.1±0.1 ^b | 66.5±0.1 ^{bc} | 71.4±0.4 ^c | 14.3±1.8 ^{bcd} |
| 2015 Korean brown rice | Alkaline steeping | 56.2±0.3 ^e | 62.8±0.8 ^f | 71.9±0.3 ^{bc} | 18.0±0.4 ^a |
| | Improved enzymatic | 62.4±0.1 ^b | 66.0±0.1 ^{cd} | 71.3±0.1 ^c | 12.9±0.1 ^{cd} |
| 2015 Chinese brown rice | Alkaline steeping | 56.6±.01 ^e | 63.7±0.1 ^{ef} | 72.2±0.1 ^{bc} | 17.9±0.5 ^a |
| | Improved enzymatic | 62.6±0.1 ^b | 66.2±0.1 ^{cd} | 71.7±0.2 ^{bc} | 15.1±0.4 ^{abc} |
| 2015 Thai rice | Alkaline steeping | 60.2±0.4 ^c | 67.6±0.1 ^b | 75.6±0.4 ^a | 15.3±0.7 ^{abc} |
| | Improved enzymatic | 65.0±0.1 ^a | 69.0±0.1 ^a | 74.8±0.1 ^a | 14.0±0.7 ^{bcd} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

(바) 고미전분의 페이스팅 점도 특성

알칼리 침지법과 개선된 효소법으로 제조된 고미전분들의 페이스팅 점도 프로파일과 점도 특성을 신속점도분석기를 사용하여 조사하였다(Fig. 1-34과 Table 1-26). 개선된 효소법에 의해 제조된 고미전분들의 페이스팅 점도 프로파일은 알칼리 침지법에 의한 것보다 증가한 양상을 나타내었다(Fig. 1-34). 또한 개선된 효소법에 의한 고미전분의 최고점도, 최저점도, 최종점도가 유의적으로 증가하는 것을 관찰하였다(Table 1-26). Zavareze and Dias (2011)에 따르면 annealing된 전분의 페이스팅 점도 특성은 논란이 많은 주제라고 보고하였다. 감자전분의 최고 점도는 감소하는 반면, 밀, 콩, 쌀전분의 최고점도는 증가하였는데 이는 전분들의 구조적 특성 및 RVA 측정 시 설정하는 분석 조건에 따라 영향을 받는 결과라고 제안하였다. 따라서 개선된 효소법으로 제조된 쌀전분의 팽윤력이 감소(Fig. 1-32)한 것과는 달리 최고점도가 증가한 것은 annealing된 쌀전분의 전형적인 특성이며, 이는 다른 전분과 비교하여 쌀전분의 구조적 특성 때문으로 생각된다.

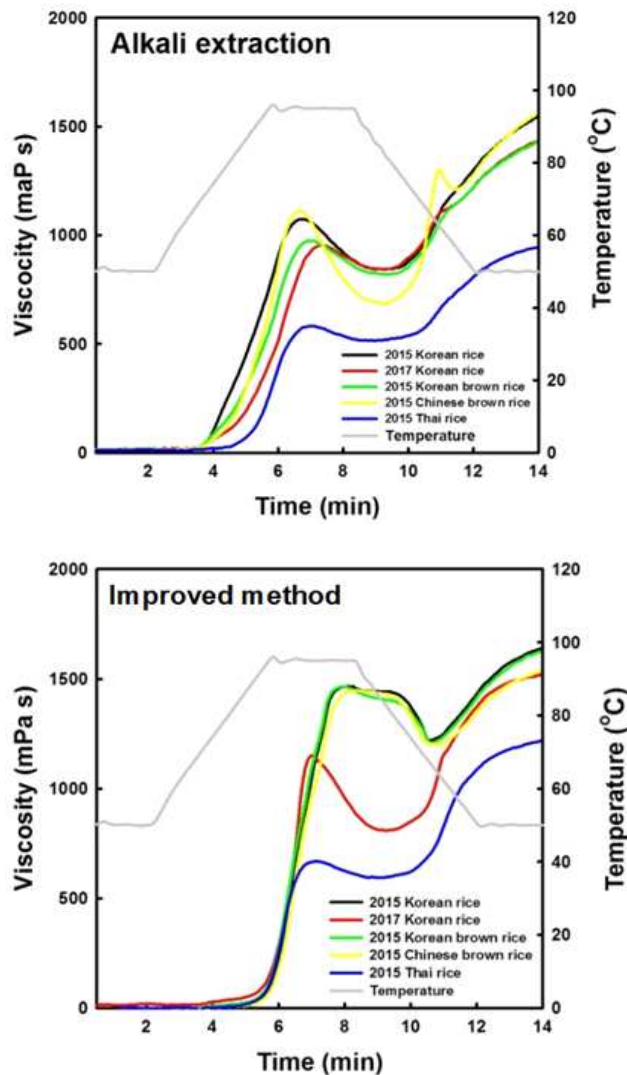


Fig. 1-34. Pasting viscosity profiles of starches from staled rice using alkaline steeping and improved enzymatic methods.

Table 1-26. Pasting viscosity parameters¹⁾ of starches from staled rice using alkaline steeping and improved enzymatic methods

| Staled rice | Starch preparation | T _p ²⁾ (°C) | Pasting viscosity (mPa · s) | | | | |
|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| | | | Peak | Trough | Breakdown | Final | Setback |
| 2015 Korean rice | Alkaline steeping | 75.5±1.8 ^f | 1074.5±9.2 ^c | 842.0±4.2 ^b | 232.5±4.9 ^c | 1547.5±20.5 ^c | 705.5±16.3 ^b |
| | Improved enzymatic | 95.6±0.3 ^a | 1359.7±50.2 ^b | 1217.0±7.8 ^a | 142.7±42.9 ^d | 1640.7±22.0 ^a | 423.7±14.5 ^d |
| 2017 Korean rice | Alkaline steeping | 91.7±1.7 ^c | 955.0±4.2 ^d | 843.0±11.3 ^b | 112.0±7.1 ^{de} | 1436.5±2.1 ^d | 593.5±13.4 ^c |
| | Improved enzymatic | 95.5±0.8 ^a | 1152.7±9.1 ^c | 808.3±21.2 ^b | 344.3±21.0 ^b | 1522.7±10.0 ^c | 714.3±21.5 ^b |
| 2015 Korean brown rice | Alkaline steeping | 88.1±1.1 ^d | 975.5±12.0 ^d | 820.0±9.8 ^b | 155.5±7.8 ^d | 1431.0±28.3 ^d | 611.0±8.5 ^c |
| | Improved enzymatic | 95.1±0.5 ^{ab} | 1466.7±13.7 ^a | 1207.0±13.0 ^a | 259.7±2.1 ^c | 1627.0±20.5 ^{ab} | 420.0±18.5 ^d |
| 2015 Chinese brown rice | Alkaline steeping | 84.7±0.0 ^e | 1112.0±21.2 ^c | 685.0±5.7 ^c | 427.0±15.6 ^a | 1565.0±22.6 ^{bc} | 880.0±17.0 ^a |
| | Improved enzymatic | 96.1±0.1 ^a | 1450.3±36.8 ^a | 1199.7±29.4 ^a | 250.7±9.9 ^c | 1536.0±8.2 ^c | 336.3±29.7 ^e |
| 2015 Thai rice | Alkaline steeping | 92.9±0.0 ^{bc} | 583.0±1.4 ^e | 515.0±1.4 ^e | 68.0±0.0 ^e | 943.5±21.9 ^f | 428.5±23.3 ^d |
| | Improved enzymatic | 95.4±0.1 ^{ab} | 666.0±16.7 ^e | 593.3±10.3 ^d | 72.7±6.5 ^e | 1219.0±22.3 ^e | 625.7±23.2 ^c |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

²⁾Pasting temperature.

라. 개선된 효소법에 의한 쌀전분의 대량생산 및 시제품 제작

실험실 상에서 구축된 개선된 효소법을 힐링습농장 영농조합법인(이하 힐링습법인)의 생산시설을 이용하여 대량생산을 위한 개선된 효소적 쌀전분 추출·정제 공정을 구축하고자 하였다. 쌀 원료는 대상(주)에서 공급한 고미(600 kg)과 북영덕 농협 미곡종합처리장에서 구입한 쇠미(500 kg)을 사용하였다. 개선된 효소법은 1000배 scale-up을 하여 쌀 원료 100 kg을 기준으로 수행하였다. 개선된 효소법을 힐링습법인의 생산시설에 적용하였을 때, 식품공업용 진공펌프의 용량이 너무 커 침전된 쌀전분 층까지 모두 흡입하는 문제점이 있어 진공펌프에 의한 단백질 층의 흡입 공정은 적합하지 않았다. 그래서 진공펌프에 의한 흡입공정 대신에 단백질 층을 긁어내는 방식으로 변경하였다. 또한 건식분쇄를 통한 쌀가루를 제조하여 쌀전분 생산공정에 투입하였을 때, Protamex 단백질분해효소에 쌀 단백질의 분해가 잘 일어나지 않았으며, 효소처리된 쌀전분들의 침전이 적절히 일어나지 않았다. 그래서 쌀의 건식분쇄 대신 습식분쇄를 통해 쌀 분산물을 제조한 후 효소반응을 진행하였을 때, 건식분쇄에 의한 문제점들을 해결할 수 있었다. 게다가 쌀전분 제조 시 Protamex (endo-type)의 사용이 생산된 쌀전분의 조단백질 함량을 저하시키는 데 효과적이지 않아 Flavourzyme 1000L (exo-type, non-GMO, form *Aspergillus niger*)을 적용하였다. Flavourzyme 1000L의 적용은 쌀전분의 조단백질 함량을 Protamex 보다 효과적으로 저하시켰다.



Fig. 1-35. Mass production process of rice starch using the improved enzymatic method.

총 10회(고미와 쇤미 1000 kg 사용)의 대량생산 공정 적용시험을 통해 Fig. 1-35과 같은 효소적 쌀전분 대량생산 공정을 구축하였다. 구축된 대량생산 공정에 의한 쌀전분의 총 수율은 원료 쌀의 중량 대비 약 72% 이었으며, 이중 생전분용으로 46%, 화학적 변성전분용 또는 쌀가루 혼합용으로 26%였다. 구축된 쌀전분 대량생산 공정에 의해 생산된 시제품(Fig. 1-36)을 공인시험기관(한국식품연구원 식품분석센터)에 의뢰하여 분석한 조단백질 함량과 이들의 페이스팅 점도 프로파일을 Table 1-27과 Fig. 1-37에 제시하였다.



Fig. 1-36. Prototype of rice starches prepared by mass production process.

Table 1-27. Crude protein contents of rice starch prototypes

| Rice starch preparation | | Protein content ¹⁾ (%) |
|--|-------------------|--------------------------------------|
| Alkaline steeping method (Lab-isolated) | | 1.00% |
| Enzymatic process for mass production | Protamex | 1.25% |
| | Flavourzyme 1000L | 0.78% |

¹⁾Analyzed by Korean Food Research Institute (KFRDI)

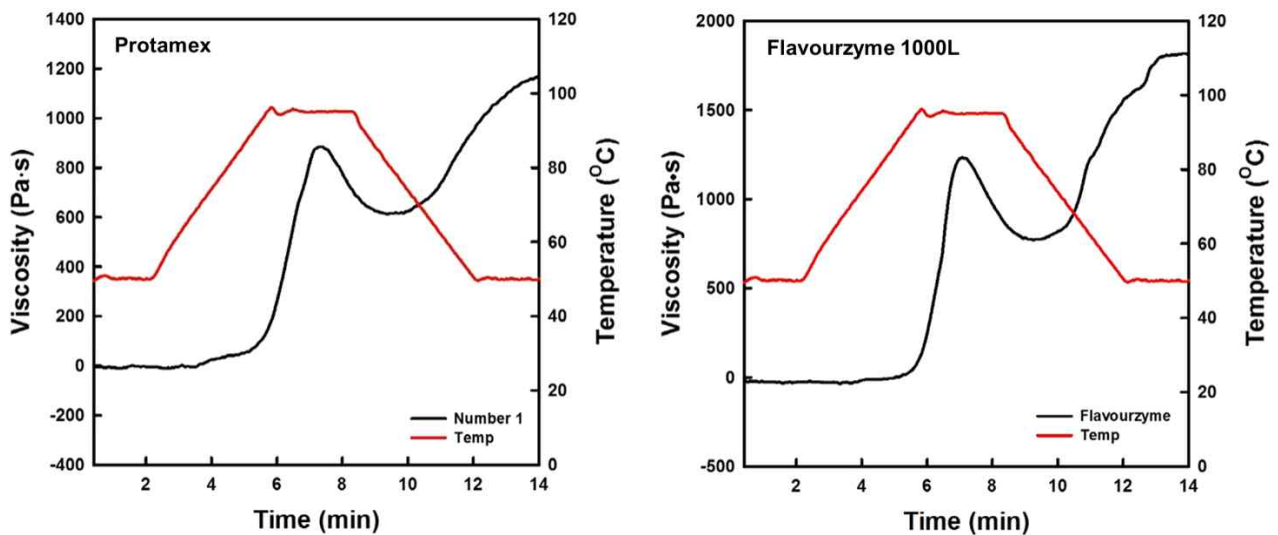


Fig. 1-37. Pasting viscosity profiles of rice starches subjected to the mass production process using Protamex and Flavourzyme 1000L as protease.

2-3. 요약 및 결론

- 낮은 단가의 쇠미와 고미를 원료로 하여 단백질분해효소를 이용한 쌀전분의 효소적 추출·정제 공정을 구축하기 위해 선행된 연구결과를 바탕으로 Protamex의 반응온도와 여과방법에 대한 조건들을 설정하였다. 기존의 알칼리 침지법을 대조군으로 하였으며, 구축된 효소법으로 추출된 쇠미와 고미전분의 수율, 화학적 특성과물리적 특성을 조사하여 쌀전분의 상업적 활용도를 평가하였다. 구축된 효소법을 쇠미에 적용한 결과, 대조군과 비교하여 수율은 감소하였지만 세 지역의 쇠미들 모두 조단백질 함량, 형태학적 특성, 결정화도에 대한 유의적 차이가 관찰되어지지 않았다. 또한 예산지역의 쇠미를 제외한 김포와 평택지역의 용해도 및 팽윤력은 대조군과 비교하여 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 호화온도의 경우 대조군에 비해 구축된 효소법으로 추출된 쇠미전분의 온도가 증가하였다. 호화온도범위가 유의적을 감소하는 것을 관찰 할 수 있었으며, 호화엔탈피에 대한 유의적인 차이는 관찰되어지지 않았다. 페이스팅 점도 특성은 대조군에 비해 구축된 효소법과 비교하여 쇠미전분들이 높은 수준을 나타내었다. 이는 24 h 동안 50℃에서 효소반응을 하게 되면서 전분의 annealing이 발생한 것으로 생각된다. 그러나 구축된 효소법을 고미에 적용한 결과, 조단백질 함량이 대조군과 비교하여 유의적으로 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 따라서 진공펌프를 이용한 suction 공정을 도입한 개선된 효소법을 설계하였고, 이로부터 제조된 전분들의 화학적 및 물리적 특성들을 조사하였다. 2015년 한국산 백미와 2017년 한국산 백미의 경우 개선된 효소법에 의해 총 전분 함량 및 아밀로오스 함량에 대한 유의적 차이가 관찰되어지지 않았다. 용해도와 팽윤력의 경우 대조군(알칼리 침지법에 의한 고미전분)과 비교하여 개선된 효소법에 의한 고미전분은 2015년 한국산 백미, 2017년 한국산 백미, 2015년 한국산 현미의 것에 있어 용해도가 유의적으로 증가하였으며, 팽윤력은 유의적으로 감소하는 것을 관찰하였다. 또한 호화특성은 개선된 효소법에 의해 호화개시온도는 증가하였으며, 호화온도범위와 호화엔탈피는 유의적으로 감소하였다. 페이스팅 점도 특성의 경우 개선된 효소법으로 추출된 고미전분들이 높은 수준을 나타내었다. 이는 쇠미와 마찬가지로 24 h 동안 50℃에서 반응하였기 때문이며, 추가적으로 4℃에서 일주일 이상 침지를 하게 되면서 전분의 annealing이 발생하였기 때문으로 생각된다. 따라서 앞서 구축된 효소법은 정미와 쇠미에 적용이 가능할 것으로 판단하였으며, 개선된 효소법은 정미, 쇠미, 고미에 모두 적용 가능하여 상업적인 활용이 가능할 것으로 생각된다.
- 개선된 효소적 쌀전분 추출·정제법에 기초하여 쌀전분의 대량생산공정을 구축하고 시제품을 제작하였다. 구축된 대량생산공정에 의한 쌀전분의 수율은 총 72% 이며, 이중 46%가 생전분용으로 나머지가 화학적 변성전분용 등 기타 용도의 것이다. 대량생산 중 회수된 단백질 함량이 비교적 높은 분획은 화학적 변성전분의 원료로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

제2절. 물리적 기능강화 클린라벨 쌀전분 소재 개발

1. 자외선조사처리에 의한 전분의 물리적 기능성 개선 기술 개발

전분의 자외선 조사에 관한 이전 연구들(Tomasik & Zaranyika, 1995; El-Sheikh et al., 2010; Zucca, 1953; Takahashi & Kihara, 1965; Fiedorowicz et al., 1999)은 자외선세기, 반응시간 및 반응온도를 자외선조사 처리조건으로 사용하였다. 반면, 본 연구에서는 자외선에너지의 전달과정에서 자외선이 이동하는 반경의 위치에 따른 자외선조사 면적을 계산하여 자외선세기를 자외선조사강도(UV irradiance)로 변환하여 실험을 설계하였다.

1-1. 연구방법

가. 자외선조사처리에 의한 전분의 물성 개선 연구 설계

(1) 실험디자인

생전분에 대한 자외선조사 처리요인의 영향을 탐색하기 위해 옥수수전분과 찰옥수수전분에 대한 자외선조사 처리조건을 Box-Benhken design을 이용하여 각각 설계하였다. 자외선조사 처리의 요인으로는 UV irradiance, 조사시간, 조사온도로 하였으며, 각 요인들에 대한 수준은 각각 7.85-23.55 mW/cm², 8-24 h, 5-50°C로 설정하여(Table 2-1), 5개의 중심점을 포함하는 17개의 실험조건을 유전형별로 각각 설계하였다(Table 2-2). 이때 반응(response)은 설계된 자외선조사처리조건들에 따라 제조된 전분들의 물리화학적 특성으로 하였다.

Table 2-1. Factors and levels of UV irradiation for starch

| Factors | Actual levels | | |
|---|---------------|-------|-------|
| | -1 | 0 | 1 |
| A : UV irradiance (mW/cm ²) | 7.85 | 15.70 | 23.55 |
| B : Time (h) | 6.00 | 15.00 | 24.00 |
| C : Temperature (°C) | 5.00 | 27.50 | 50.00 |

Table 2-2. Box-Benhken design matrix of normal and waxy starches irradiated with a submerged UVC lamp

| Run | UV irradiance (mW/cm ²) | Time (h) | Temperature (°C) |
|---------------|--|-------------|---------------------|
| Normal starch | | | |
| 1 | 7.85 | 15.00 | 50.00 |
| 2 | 7.85 | 24.00 | 27.50 |
| 3 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 4 | 15.70 | 24.00 | 5.00 |
| 5 | 23.55 | 24.00 | 27.50 |
| 6 | 23.55 | 15.00 | 50.00 |
| 7 | 7.85 | 15.00 | 5.00 |
| 8 | 7.85 | 6.00 | 27.50 |
| 9 | 15.70 | 6.00 | 50.00 |
| 10 | 23.55 | 6.00 | 27.50 |
| 11 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 12 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 13 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 14 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 15 | 15.70 | 6.00 | 5.00 |
| 16 | 15.70 | 24.00 | 50.00 |
| 17 | 23.55 | 15.00 | 5.00 |
| Waxy starch | | | |
| 1 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 2 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 3 | 7.85 | 6.00 | 27.50 |
| 4 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 5 | 7.85 | 15.00 | 5.00 |
| 6 | 7.85 | 24.00 | 27.50 |
| 7 | 23.55 | 24.00 | 27.50 |
| 8 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 9 | 15.70 | 24.00 | 50.00 |
| 10 | 15.70 | 6.00 | 5.00 |
| 11 | 23.55 | 6.00 | 27.50 |
| 12 | 23.55 | 15.00 | 5.00 |
| 13 | 15.70 | 6.00 | 50.00 |
| 14 | 7.85 | 15.00 | 50.00 |
| 15 | 15.70 | 15.00 | 27.50 |
| 16 | 23.55 | 15.00 | 50.00 |
| 17 | 15.70 | 24.00 | 5.00 |

(2) 자외선조사처리 전분 제조

생전분을 이용하여 2.5% (w/w) 생전분 현탁액을 제조한 후 항온순환기(LCB-R08, DAIHAN LabTech Co., Ltd., Namyangju, Gyenggi, Korea)가 연결된 3 L 이중자켓 비커(water-jacket beaker)에 넣고 조사온도에 도달할 때까지 기계식 교반기(MS-3060, Misung Scientific Co. Ltd., Yangju, Korea)로 교반하였다. 조사온도에 도달하였을 때 침수형 UVC 램프(254 nm, TUV 6W G6T5, Hansung Ultraviolet Co., Ltd., Seongnam, Korea)를 이용하여 전분 현탁액에 조사시간 동안 습식 자외선 조사 처리하였다(Fig. 2-3). 처리된 전분 현탁액을 회수한 후 원심분리 (3,000×g, 20 min)하여 상층액을 제거하고 침전된 전분 케이크에 무수에탄올을 가하여 10분간 교반하고 감압여과하여 40-50°C 에서 24 h 동안 열풍건조하여 자외선조사처리 전분 소재를 제조하였다(Fig. 2-4).

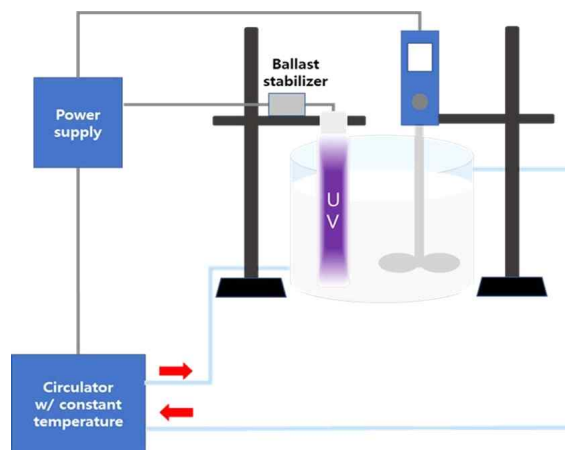


Fig. 2-3. Schematic diagram of a submerged UVC irradiation system.

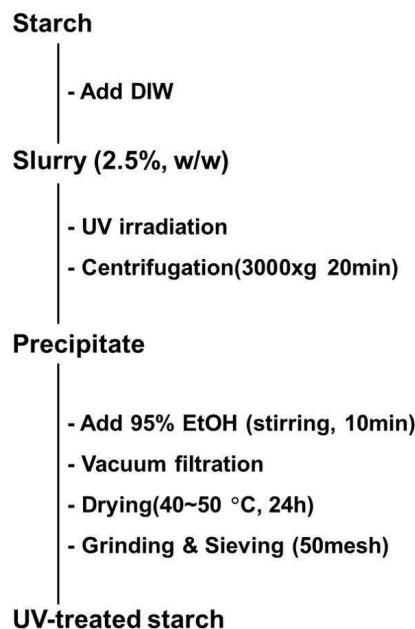


Fig. 2-4. Flow chart for treating starches with a submerged UVC irradiation system.

나. 전분의 특성 분석

(1) 전분 분자 구조분석

(가) 크기배제크로마토그래피(high-performance size-exclusion chromatography, HPSEC)

전분 소재들의 분자크기 분포는 크기배제크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 3차 증류수를 이동상으로 0.4 mL/min의 속도로 흘려주면서 분석시료를 Shodex OHPak column (SB-806 HQ-SB-804 HQ)에 100 uL를 주입하여 전분 분자들을 분리하였다. Column으로부터 용리되는 전분 분자들은 RI detector (Shodex RI-101)를 이용하여 검출하였고, 총 120분간 분석을 수행하였다.

(나) 고성능 음이온교환 크로마토그래피(high-performance anion-exchange chromatography, HPAEC)

전분 소재들의 아밀로펙틴 분지사슬 분포는 고성능 음이온 교환 크로마토그래피(HPAEC)를 이용하여 분석하였다. 이동상 A와 B는 각각 150 mM sodium hydroxide와 600 mM sodium acetate in 150 mM Sodium Hydroxide이었으며, 이동상 A와 B는 미리 결정된 혼합비율에 따른 농도구배시스템에 따라 CarboPac PA-1 column (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) 안으로 1.0 mL/min의 속도로 흘려주었다. 제조된 분석시료 용액 50 uL를 column 안에 주입하여 아밀로펙틴 분지사슬을 분리하였으며, column으로부터 용리된 아밀로펙틴 분지사슬들은 RI detector (ED50 Electrochemical Detector, Dionex, Sunnyvale, CA, USA)를 이용하여 검출하였다.

(다) Methyl화 분석에 의한 구조 및 결합위치 분석

① Methylsulfinyl carbanion의 조제

Methylsulfinyl carbanion을 조제하기 위해 무수 NaH (Sodium hydride) 1.26 g에 무수 DMSO (dimethylsulfoxide) 20 mL을 N₂ purging 하에 첨가한 후 90°C oil bath 상에서 약 10~15분간 반응시켰다. 반응액이 연한 녹색을 띠는 시점을 종말점으로 하여 반응을 종결하고 상온까지 냉각시킨 후 원심분리(3,000 rpm, 10 min, 25°C)하였다. 이후 상층액만을 취하여 공기의 접촉이 없도록 N₂ purging 하에 소량씩 glass tube에 분주한 후 -70° C에 냉동보관하며 사용하였다.

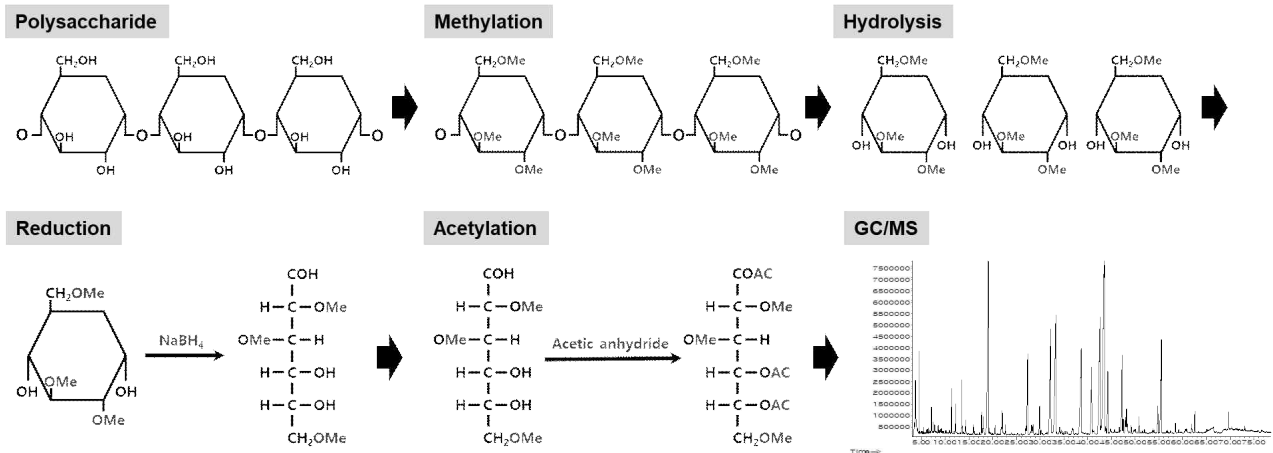


Fig. 2-5. Principle of methylation analysis for determination of sugar linkages of starch molecules.

② Methylation analysis

전분 시료의 결합양식을 확인하기 위하여 Hakomori 방법을 이용해 methylation analysis를 진행하였다. 1 $\mu\text{g/mL}$ 의 다당 시료에 glycerol 20 μL 를 첨가하고 N₂ flushing으로 건조하였다. 이에 1 mL의 무수 DMSO를 가하여 약 7일 간 50°C 조건에서 교반하여 완전히 용해시키고, 앞서 조제한 methylsulfinyl carbanion (MSCA)를 500 μL 가하여 4시간 동안 반응시켰다. 이때 다당을 triphenylmethane으로 붉은색의 반응 여부를 확인함으로써 미반응 MSCA의 잔존 여부를 확인하였고, 완전히 polyalkoxide로 전환될때까지 MSCA를 수차례 첨가하였다. Polyalkoxide로 전환된 시료에 과량의 CH₃I (Iodomethane)를 가해 50°C 에서 4시간 교반하여 결합에 참여하고 있지 않은 다당의 hydroxyl (-OH)기를 methyl화 하였고, 잔존 CH₃I는 N₂ flushing를 통해 완전히 제거 후 Sep-pak C₁₈ cartridge (Waters, Millford, MA, USA)를 이용하여 회수하였다.

③ Methyl화 전분의 가수분해 및 acetylation

Methyl화된 시료는 2 M TFA 1 mL을 가하여 121°C 에서 1시간 30분간 반응시켜 가수분해하였다. 가수분해한 시료는 소량의 absolute ethanol에 용해한 후, 10 mg의 NaBH₄ in 1 M NH₄OH을 가해 4시간 동안 환원시켜 당을 개환하였다. 이후, acetic acid를 적당량 가해 잔존 NaBH₄를 제거한 뒤, methanol을 가하여 반복 건조함으로써 과량의 acetic acid를 제거하였다. 이후, acetic anhydride를 1 mL 가하여 121°C, 3시간 동안 반응시켜 결합에 참여하고 있어 치환되지 않았던 전분의 hydroxyl (-OH)기를 acetyl기로 치환하여 partially methylated alditol acetate로 전환하였다. 이는 2상 용매계(chloroform, H₂O)로 분리, chloroform층에 용출된 유도체를 회수해 건조한 후 소량의 acetone을 첨가하여 GC-MS로 분석하였다.

④ Partially methylated alditol acetate의 GC-MS 분석

GC-MS 분석은 SP-2380 capillary column을 장착한 Agilent 6890N GC system과 5973N mass

spectrophotometer (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, USA)를 이용, Table 2-3의 분석 조건을 적용하여 분석에 사용하였다. 각 구성당 peak의 mole%는 peak 면적 및 molecular response factor로부터 환산하여 측정하였다.

Table 2-3. Analytical condition of gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS) for methylation alditol acetate analysis

| | |
|----------------|--|
| Apparatus | Agilent 6890N GC (Agilent Technologies Co., Ltd., Palo Alto, CA, USA) |
| Detector | Agilent 5975 MSD (Agilent Technologies Co., Ltd., Palo Alto, CA, USA) |
| Column | SP-2380 capillary column (Supelco, Bellefonte, PA, USA) |
| Column size | 30 m × 0.25 mm, 0.2 μm film thickness |
| Oven temp. | 60°C (1 min) → 150°C → 180°C → 231°C → 250°C (10 min) 30°C/min 1°C/min 1.5°C/min 30°C/min |
| Injector temp. | 250°C |
| Detector temp. | 280°C |
| Carrier gas | N ₂ (1.0 mL/min) |

(2) 전분의 안정성(내산성, 내열성 및 내전단성)

(가) 전분 페이스트 제조

전분 소재의 내산성, 내열성과 내전단성을 측정하기 위하여 고형분 4% 농도의 전분 현탁액을 제조하여 pH 5.5로 조정된 후 끓는 물 수욕조(95-96°C)에서 20분간 교반하면서 전분 페이스트를 제조하고, 50°C의 항온수욕조에 보관하였다(대조군). 내열성을 평가하기 위해 제조된 전분 페이스트는 고압멸균기(autoclave, SX-700, Tomy Digital Biology Co., Ltd, Tokyo, Japan)를 이용하여 121°C에서 10분간 레토티트하였고, 내전단성을 평가하기 위해 제조된 전분 페이스트는 균질기(homogenizer, T18 basic Ultra-Turrax, Hucom System Co., Ltd, Yongin, Korea)를 이용하여 6,000 rpm에서 30초간 균질하였다. 내산성을 평가하기 위해 고형분 4% 농도의 전분 현탁액의 pH를 3-4로 조정하여 끓는 물 수욕조(95-96°C)에서 20분간 교반하면서 전분 페이스트를 제조하였다. 제조된 전분 페이스트들은 50°C의 항온수욕조에서 보관되었다.

(나) 전분 페이스트의 점도 측정

처리된 전분 페이스트들의 겔보기 점도는 dynamic rheometer (DHR1, TA instruments, Newcastle, Delaware, USA)를 이용하여 plate-plate system 하에서 steady flow test를 수행하여 결정하였다. 일정량의 전분 페이스트를 Peltier 위에 놓고 geometry (지름 40 mm)와의 간격이 1,000 μm가 되도록 한 후 50°C에서 120초간 conditioning하고 전단속도를 1-100 s⁻¹으로 상승

시키며 겔보기 점도를 측정하였다. 동일한 전분 페이스트들에 대해 30℃에서 동일한 조건으로 겔보기 점도를 측정하였다. 전분 소재들의 내열성, 내산성과 내전단성은 아래의 계산식에 따라 계산된 점도 변화율로 평가하였다. 내열성, 내산성과 내전단성은 “-” 값의 점도 변화율에서 대조군에 비해 처리군들이 낮은 특성을, “+” 값은 높은 특성을 나타내는 것을 의미한다.

$$\text{Viscosity rate (\%)} = \frac{\eta_{\text{treatment}} - \eta_{\text{control}}}{\eta_{\text{control}}} \times 100$$

(3) 동적점탄성 분석

본 연구에 이용한 5종 전분의 페이스팅 점도 특성을 확인하여 normal corn starch, waxy corn starch의 총 고형분 함량 5.0%와 7.5%를 기준으로 동일한 최고점도 및 최종점도를 갖는 각 전분의 농도를 구하였다. 찾은 농도를 기준으로 RVA canister에 시료를 칭량한 뒤 증류수를 30 g까지 가해 혼합한 것을 신속점도분석기(RVA-4D, Newport Scientific Pty, Ltd., Warriewood, NSW, Australia)로 페이스트를 제조하여 점탄특성 분석을 위한 시료로 사용하였다. 최고점도 기준 농도로 제조한 시료는 최고점도에 도달하였을 때 신속점도분석기의 작동을 멈춰 최고점도일 때의 페이스트를 얻었고 최종점도 기준 농도로 제조한 시료는 신속점도분석기의 작동이 끝난 뒤의 페이스트를 얻었다. 시료는 알루미늄 호일로 밀봉하여 상온에서 40분간 방치하였다. 일정량의 페이스트는 DHR1 rheometer (TA Instruments, New Castle, DE, USA)의 platen에 놓고 5분간 25℃로 컨디셔닝하였다. 이후 1% strain (선형 점탄성 구간)에서 0.1-100 rad/s의 진동수 범위에서 frequency sweep test를 수행하였다. Frequency sweep test가 종결되면 platen 위의 시료를 제거한 후 새로운 시료를 platen 위에 놓고 5분간 25℃로 컨디셔닝하였다. 이후 1-300 1/s의 전단속도 범위에서 flow sweep test를 수행하였다. 시험 중 페이스트의 수분손실은 실리콘오일을 도포하여 방지하였다. Rheology Advantage Data Analysis Software (version 5.7.1, TA Instruments, New Castle, DE, USA)로부터 frequency sweep test에서 저장탄성률, 손실탄성률, $\tan \delta$ 를 얻었고 flow sweep test에서 apparent viscosity를 얻었다.

(4) 통계분석

전분 시료들은 처리조건에 따라 적어도 2회 반복하여 제조하였으며, 특성치들은 적어도 2회 반복하여 분석하였다. 분석된 특성치들은 일원분산분석(one-way ANOVA)을 수행하고 평균±표준편차로 나타내었다. 처리군들의 평균들 사이의 유의성은 Turkey's HSD multiple range test를 이용하여 95%의 신뢰수준에서 분석하였다. 모든 통계적 계산과 분석은 Minitab 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA)을 이용하여 수행되었다. 또한 분석된 특성치들은 Design Expert (version 7, Stat-Ease Inc, Minneapolis, MN, USA)를 이용하여 전분의 물리화학적 특성변화에 대한 2차항 회귀모델(quadratic regression model)을 이용하여 반응표면분석을 수행하고, 자외선 조사 처리요인들의 주요인들과 교호작용들의 유의성을 신뢰수준 95%에서 검증하였다.

1-2. 연구결과

가. 자외선조사처리에 의한 전분의 물성 개선 연구

(1) 전분의 물리화학적 특성

유전형질에 따른 생전분(대조군)과 Box-Benhken design에 의해 설계된 실험 조건에 따라 자외선조사 처리된 전분의 물리화학적 특성들(상대적 결정화도, 용해도, 팽윤력, 페이스팅 점도 특성, 호화 특성, 노화도, 아밀로오스 함량, 환원 말단기 함량)을 2-3회 반복 측정하여 얻은 평균값을 **Table 2-4**에 제시하였다. 유전형질별 대조군의 특성들과 비교하였을 때, 침수형 UVC 램프를 이용한 자외선조사처리는 전분의 물리화학적 특성들을 유의적으로 변화시키는 것으로 확인되었다.

(2) 반응표면분석(RSM)

설계된 실험조건들에 따라 처리된 전분 소재들의 물리화학적 특성치들을 이용하여(**Table 2-4**) 반응표면분석(response surface methodology, RSM)을 수행하여 자외선조사처리의 주요인들(UV irradiance, 조사시간과 조사온도) 및 주요인들의 상호작용에 대한 유의성을 조사하여, 각 특성치들에 대한 주요인들과 이들의 상호작용에 대한 p -value를 **Table 2-5**에 제시하였다. 주요인들인 UV irradiance, 반응시간, 반응온도는 각각의 특성치들에 따라 상이한 유의성을 나타내었다. 옥수수전분의 경우에 있어, 용해도, 페이스팅 온도, 최고점도, 최저점도, 붕괴점도, 최종점도, 치반점도, 호화개시온도, 호화최고온도, 아밀로오스 함량 및 환원 말단기 함량이 2차 항 회귀모델에 적합하였고($p < 0.05$), 특히 용해도, 페이스팅 온도, 최고점도, 최저점도, 붕괴점도, 최종점도, 치반점도, 호화개시온도, 호화최고온도 및 아밀로오스 함량의 p -value는 0.01 미만이었다(**Table 4**). 찰옥수수전분의 경우에 있어서는 상대적 결정화도, 용해도, 팽윤력, 페이스팅 온도, 최저점도, 최종점도, 치반점도, 호화개시온도, 호화최고온도 및 호화종결온도가 2차 항 회귀모델에 적합하였고($p < 0.05$), 특히 용해도, 페이스팅 온도, 최저점도, 호화개시온도 및 호화최고온도의 p -value는 0.01 미만이었다(**Table 2-5**).

Table 2-4. Mean value¹⁾ for physicochemical properties of corn starches treated with a submerged UVC irradiation system

| Run | Relative crystallinity (%) | Solubility (%) | Swelling power (g/g) | Pasting temperature (°C) | Pasting viscosity (mPa · s) | | | | |
|--------------------|----------------------------|----------------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|---------|-----------|---------|---------|
| | | | | | Peak | Trough | Breakdown | Final | Setback |
| Normal corn starch | | | | | | | | | |
| Native | 26.47 | 5.97 | 10.82 | 80.78 | 2454.50 | 1561.00 | 893.50 | 2569.50 | 1008.50 |
| 1 | 24.40 | 7.79 | 10.65 | 77.07 | 2483.33 | 1599.00 | 884.33 | 2607.00 | 1008.00 |
| 2 | 31.00 | 6.84 | 10.51 | 77.37 | 2729.00 | 1725.67 | 1003.33 | 2685.67 | 960.00 |
| 3 | 41.40 | 6.80 | 11.04 | 77.40 | 2709.00 | 1659.00 | 1050.00 | 2552.00 | 893.00 |
| 4 | 35.30 | 6.49 | 10.25 | 77.45 | 2613.67 | 1702.33 | 911.33 | 2749.00 | 1046.67 |
| 5 | 30.60 | 10.14 | 12.32 | 75.12 | 2980.67 | 1466.00 | 1514.67 | 2179.67 | 713.67 |
| 6 | 28.80 | 9.52 | 11.49 | 75.95 | 2453.67 | 1379.67 | 1074.00 | 1947.00 | 567.33 |
| 7 | 33.10 | 6.62 | 10.35 | 78.83 | 2243.67 | 1499.33 | 744.33 | 2450.00 | 950.67 |
| 8 | 36.90 | 7.02 | 11.21 | 77.02 | 2523.33 | 1616.67 | 906.67 | 2751.67 | 1135.00 |
| 9 | 35.90 | 7.75 | 10.73 | 76.50 | 2524.00 | 1601.67 | 922.33 | 2629.67 | 1028.00 |
| 10 | 21.60 | 6.58 | 11.20 | 76.77 | 2667.33 | 1707.33 | 960.00 | 2709.33 | 1002.00 |
| 11 | 33.90 | 6.74 | 11.23 | 76.77 | 2787.33 | 1722.00 | 1065.33 | 2623.00 | 901.00 |
| 12 | 46.00 | 6.36 | 11.04 | 77.73 | 2740.33 | 1694.00 | 1046.33 | 2559.00 | 865.00 |
| 13 | 32.50 | 6.19 | 9.35 | 77.85 | 2653.67 | 1665.67 | 988.00 | 2515.33 | 849.67 |
| 14 | 24.30 | 6.60 | 10.38 | 77.00 | 2819.00 | 1751.00 | 1068.00 | 2684.67 | 933.67 |
| 15 | 24.60 | 6.59 | 10.65 | 78.08 | 2423.00 | 1596.67 | 826.33 | 2654.00 | 1057.33 |
| 16 | 37.00 | 8.48 | 10.42 | 76.75 | 2634.33 | 1395.00 | 1239.33 | 2092.67 | 697.67 |
| 17 | 30.40 | 6.77 | 10.20 | 77.82 | 2705.00 | 1753.00 | 952.00 | 2722.00 | 969.00 |
| Waxy corn starch | | | | | | | | | |
| Native | 28.16 | 4.88 | 17.06 | 73.27 | 3163.00 | 1150.00 | 2013.00 | 1383.00 | 233.00 |
| 1 | 31.96 | 5.22 | 18.21 | 73.32 | 4351.00 | 2288.00 | 2063.00 | 2766.33 | 478.33 |
| 2 | 26.92 | 4.89 | 16.00 | 73.25 | 4544.33 | 2368.33 | 2176.00 | 2832.67 | 464.33 |
| 3 | 38.55 | 3.04 | 17.03 | 73.57 | 3687.67 | 1900.67 | 1787.00 | 2322.67 | 422.00 |
| 4 | 30.86 | 5.07 | 17.88 | 73.52 | 4311.00 | 2266.33 | 2044.67 | 2761.67 | 495.33 |
| 5 | 36.14 | 2.89 | 18.07 | 73.50 | 3842.33 | 1826.33 | 2016.00 | 2320.67 | 494.33 |
| 6 | 33.20 | 4.64 | 19.29 | 73.47 | 4178.67 | 2352.00 | 1826.67 | 2676.33 | 324.33 |
| 7 | 36.69 | 13.20 | 20.55 | 73.18 | 4746.00 | 1806.67 | 2939.33 | 2363.67 | 557.00 |
| 8 | 32.89 | 5.71 | 19.30 | 73.47 | 4370.33 | 2255.33 | 2115.00 | 2759.33 | 504.00 |
| 9 | 28.45 | 12.38 | 17.05 | 74.32 | 2527.33 | 1619.67 | 907.67 | 1873.67 | 254.00 |
| 10 | 27.14 | 5.33 | 19.98 | 72.95 | 3740.33 | 1691.00 | 2049.33 | 2215.33 | 524.33 |
| 11 | 32.08 | 5.05 | 22.28 | 72.42 | 4432.00 | 2384.33 | 2047.67 | 2649.67 | 265.33 |
| 12 | 29.03 | 3.94 | 20.86 | 72.93 | 4026.33 | 2246.33 | 1780.00 | 2505.67 | 259.33 |
| 13 | 34.07 | 4.10 | 18.45 | 73.78 | 3896.00 | 2327.00 | 1569.00 | 2524.00 | 197.00 |
| 14 | 37.02 | 4.63 | 17.37 | 74.10 | 4137.00 | 2303.33 | 1833.67 | 2611.00 | 307.67 |
| 15 | 29.79 | 5.12 | 19.29 | 73.17 | 4607.67 | 2357.33 | 2250.33 | 2846.00 | 488.67 |
| 16 | 35.86 | 8.91 | 19.62 | 73.77 | 4827.33 | 2068.33 | 2759.00 | 2657.00 | 588.67 |
| 17 | 29.60 | 3.65 | 17.18 | 73.18 | 3943.33 | 2356.67 | 1586.67 | 2526.00 | 169.33 |

¹⁾Mean value of 2-3 replicate measurements.

Table 2-4. (continued)

| Run | Gelatinization temperature (°C) | | | Gelatinization enthalpy (J/g) | Degree of retrogradation (%) | Amylose content (%) | Reducing end (mM) |
|--------------------|---------------------------------|-------|-------|-------------------------------|------------------------------|---------------------|-------------------|
| | Onset | Peak | End | | | | |
| Normal corn starch | | | | | | | |
| Native | 66.08 | 70.32 | 75.59 | 13.02 | 49.52 | 33.26 | 1.74 |
| 1 | 67.02 | 70.54 | 75.35 | 12.89 | 42.16 | 33.87 | 1.54 |
| 2 | 65.54 | 69.79 | 75.70 | 14.34 | 38.72 | 32.84 | 1.44 |
| 3 | 65.16 | 69.21 | 75.02 | 13.86 | 41.02 | 32.69 | 1.44 |
| 4 | 65.43 | 69.51 | 75.12 | 13.65 | 38.03 | 33.11 | 1.51 |
| 5 | 67.71 | 69.76 | 75.23 | 13.91 | 39.28 | 35.16 | 1.73 |
| 6 | 66.99 | 70.55 | 75.70 | 15.26 | 37.95 | 32.97 | 1.62 |
| 7 | 65.18 | 69.30 | 74.85 | 12.65 | 41.23 | 30.10 | 1.68 |
| 8 | 65.29 | 69.61 | 75.49 | 15.61 | 39.36 | 33.06 | 1.72 |
| 9 | 66.21 | 69.90 | 75.12 | 14.15 | 38.38 | 33.92 | 1.62 |
| 10 | 65.32 | 69.40 | 74.87 | 12.94 | 39.06 | 32.82 | 1.57 |
| 11 | 65.47 | 69.58 | 75.11 | 13.03 | 42.18 | 33.20 | 1.45 |
| 12 | 65.45 | 69.57 | 75.19 | 14.11 | 42.65 | 32.87 | 1.42 |
| 13 | 65.58 | 69.58 | 75.08 | 12.90 | 39.26 | 32.48 | 1.50 |
| 14 | 65.10 | 69.44 | 74.80 | 13.42 | 38.93 | 32.71 | 1.25 |
| 15 | 65.24 | 69.44 | 75.16 | 15.03 | 40.67 | 32.34 | 1.80 |
| 16 | 67.58 | 70.97 | 75.91 | 15.46 | 38.81 | 34.25 | 1.73 |
| 17 | 65.34 | 69.47 | 75.24 | 16.04 | 36.19 | 32.03 | 1.38 |
| Waxy corn starch | | | | | | | |
| Native | 66.73 | 72.21 | 78.61 | 16.36 | 41.62 | 3.59 | 1.78 |
| 1 | 65.82 | 71.87 | 79.23 | 18.88 | 45.78 | 2.42 | 1.53 |
| 2 | 65.91 | 71.89 | 78.71 | 19.21 | 40.49 | 3.33 | 1.28 |
| 3 | 65.70 | 71.78 | 79.24 | 17.73 | 44.87 | 3.84 | 1.44 |
| 4 | 65.87 | 71.99 | 78.94 | 17.30 | 44.54 | 2.63 | 1.58 |
| 5 | 65.99 | 72.00 | 78.75 | 16.14 | 47.11 | 3.26 | 1.60 |
| 6 | 66.04 | 71.79 | 78.21 | 16.38 | 42.63 | 2.93 | 1.44 |
| 7 | 66.36 | 71.77 | 77.79 | 15.93 | 47.91 | 2.51 | 1.79 |
| 8 | 65.99 | 71.96 | 78.22 | 15.63 | 43.14 | 2.68 | 1.60 |
| 9 | 67.20 | 72.37 | 78.49 | 16.91 | 47.31 | 2.95 | 1.79 |
| 10 | 65.71 | 71.77 | 78.95 | 16.96 | 46.40 | 3.07 | 1.91 |
| 11 | 66.24 | 72.00 | 78.35 | 15.67 | 44.52 | 2.94 | 1.51 |
| 12 | 65.78 | 71.88 | 79.09 | 16.53 | 50.14 | 3.11 | 1.36 |
| 13 | 66.61 | 72.20 | 79.19 | 17.94 | 44.36 | 2.69 | 1.54 |
| 14 | 66.90 | 72.42 | 79.25 | 19.08 | 43.08 | 3.04 | 1.30 |
| 15 | 65.92 | 71.86 | 78.44 | 16.36 | 47.75 | 3.04 | 1.39 |
| 16 | 67.17 | 72.38 | 78.41 | 17.07 | 50.38 | 3.20 | 1.35 |
| 17 | 65.65 | 71.74 | 79.13 | 18.17 | 44.44 | 2.98 | 1.52 |

¹⁾Mean value of 2-3 replicate measurements.

Table 2-5. Significance (*p*-value) of the regression models, main factors, and interactions on characteristics of corn starches treated with a submerged UVC irradiation system

| Run | Relative crystallinity (%) | Solubility (%) | Swelling power (g/g) | Pasting temperature (°C) | Pasting viscosity (mPa · s) | | | | |
|--------------------|----------------------------|----------------|----------------------|--------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | | | | | Peak | Trough | Breakdown | Final | Setback |
| Normal corn starch | | | | | | | | | |
| Regression | 0.1492 | 0.0025** | 0.4959 | 0.0100* | 0.0010** | 0.0009** | 0.0004** | 0.0001** | <0.0001** |
| A ¹⁾ | 0.7397 | 0.0073** | 0.2160 | 0.0056** | 0.0018** | 0.2758 | 0.0003** | 0.0008** | <0.0001** |
| B | 0.0073 | 0.0158* | 0.8786 | 0.1957 | 0.0019** | 0.0798 | 0.0002** | 0.0005** | <0.0001** |
| C | 0.1660 | 0.0008** | 0.3483 | 0.0015** | 0.5376 | 0.0015** | 0.0022** | 0.0001** | <0.0001** |
| AB | 0.7493 | 0.0042** | 0.2026 | 0.0472* | 0.3994 | 0.0034** | 0.0031** | 0.0058** | 0.1058 |
| AC | 0.5860 | 0.1213 | 0.4694 | 0.9077 | 0.0046** | 0.0006** | 0.8669 | 0.0001** | 0.0001** |
| BC | 0.2563 | 0.3852 | 0.9465 | 0.3237 | 0.5247 | 0.0061* | 0.0600 | 0.0011** | 0.0012** |
| A ² | 0.9236 | 0.0126* | 0.2141 | 0.2080 | 0.1516 | 0.0657 | 0.8705 | 0.1121 | 0.5338 |
| B ² | 0.8109 | 0.1256 | 0.4187 | 0.0425* | 0.3350 | 0.2172 | 0.0587 | 0.1458 | 0.0016** |
| C ² | 0.2418 | 0.1027 | 0.2834 | 0.1299 | 0.0001** | 0.0016* | 0.0016** | 0.0093** | 0.7475 |
| Lack of Fit | 0.8631 | 0.0628 | 0.8252 | 0.6796 | 0.6195 | 0.4151 | 0.0869 | 0.7058 | 0.5992 |
| r ² | 0.7429 | 0.9300 | 0.5698 | 0.9000 | 0.9500 | 0.9500 | 0.9600 | 0.9700 | 0.9800 |
| Waxy corn starch | | | | | | | | | |
| Regression | 0.0178* | 0.0003** | 0.0346* | 0.0008** | 0.1772 | 0.0003** | 0.2917 | 0.0104* | 0.0473* |
| A ¹⁾ | 0.0780 | 0.0003** | 0.0025** | 0.0009** | 0.1068 | 0.5797 | 0.1062 | 0.5130 | 0.6251 |
| B | 0.4990 | 0.0003** | 0.1878 | 0.0119* | 0.7691 | 0.4550 | 0.8674 | 0.4698 | 0.6762 |
| C | 0.0425* | 0.0006** | 0.1953 | <0.0001** | 0.8931 | 0.3823 | 0.7540 | 0.7911 | 0.6879 |
| AB | 0.0363* | 0.0065** | 0.0597 | 0.0236* | 0.8383 | 0.0002** | 0.3147 | 0.0386* | 0.0545 |
| AC | 0.1664 | 0.1012 | 0.7702 | 0.4632 | 0.5637 | 0.0033** | 0.1834 | 0.5980 | 0.0184* |
| BC | 0.0748 | 0.0007** | 0.4569 | 0.3517 | 0.1020 | <0.0001** | 0.8079 | 0.0066** | 0.0447* |
| A ² | 0.0016** | 0.9926 | 0.0545 | 0.2884 | 0.2278 | 0.2907 | 0.1512 | 0.6885 | 0.7057 |
| B ² | 0.9791 | 0.0183* | 0.6834 | 0.2112 | 0.0825 | 0.0040** | 0.2169 | 0.0035** | 0.0316* |
| C ² | 0.5168 | 0.7934 | 0.1935 | 0.0035** | 0.0562 | 0.0040** | 0.1464 | 0.0053** | 0.0653 |
| Lack of Fit | 0.8284 | 0.0100 | 0.3092 | 0.4391 | 0.0004 | 0.1308 | 0.0005 | 0.0077 | 0.0007 |
| r ² | 0.8800 | 0.9600 | 0.8500 | 0.9500 | 0.7255 | 0.9600 | 0.6642 | 0.8900 | 0.8300 |

¹⁾A, B, and C indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively; * *p*<0.05, ** *p*<0.01.

Table 2-5. (continued)

| Run | Gelatinization temperature (°C) | | | Gelatinization enthalpy (J/g) | Degree of retrogradation (%) | Amylose content (%) | Reducing end (mM) |
|--------------------|---------------------------------|-----------|---------|-------------------------------|------------------------------|---------------------|-------------------|
| | Onset | Peak | End | | | | |
| Normal corn starch | | | | | | | |
| Regression | 0.0027** | 0.0009** | 0.2818 | 0.8332 | 0.6728 | 0.0015** | 0.0294* |
| A ¹⁾ | 0.0526 | 0.9011 | 0.6621 | 0.4809 | 0.1374 | 0.0255* | 0.7524 |
| B | 0.0040** | 0.0086** | 0.1291 | 0.9204 | 0.6392 | 0.0222* | 0.2594 |
| C | 0.0003** | <0.0001** | 0.0611 | 0.9161 | 0.8341 | 0.0003** | 0.5847 |
| AB | 0.0192* | 0.6014 | 0.7902 | 0.4047 | 0.8270 | 0.0131* | 0.0351* |
| AC | 0.7958 | 0.6417 | 0.9433 | 0.6985 | 0.8327 | 0.0083** | 0.0592 |
| BC | 0.1390 | 0.0189* | 0.1699 | 0.3224 | 0.4458 | 0.5911 | 0.0592 |
| A ²⁾ | 0.1099 | 0.3139 | 0.3942 | 0.7705 | 0.5074 | 0.2416 | 0.3126 |
| B ²⁾ | 0.1275 | 0.3690 | 0.2587 | 0.4019 | 0.2914 | 0.0018** | 0.0076** |
| C ²⁾ | 0.0306 | 0.0015** | 0.3759 | 0.3939 | 0.4271 | 0.1516 | 0.0557 |
| Lack of Fit | 0.0706 | 0.4364 | 0.0504 | 0.0170 | 0.3149 | 0.1248 | 0.6286 |
| r ² | 0.9300 | 0.9500 | 0.6691 | 0.3931 | 0.4864 | 0.9418 | 0.8536 |
| Waxy corn starch | | | | | | | |
| Regression | <0.0001** | 0.0015** | 0.0350* | 0.4163 | 0.2664 | 0.7598 | 0.1904 |
| A ¹⁾ | 0.0293* | 0.8695 | 0.0363* | 0.1685 | 0.0496* | 0.2677 | 0.5549 |
| B | 0.0218* | 0.7431 | 0.0196* | 0.7450 | 0.7494 | 0.3194 | 0.5404 |
| C | <0.0001** | <0.0001** | 0.4350* | 0.2728 | 0.6590 | 0.6350 | 0.4787 |
| AB | 0.3865 | 0.1913 | 0.3743 | 0.4252 | 0.2567 | 0.5571 | 0.3597 |
| AC | 0.0837 | 0.6444 | 0.0487* | 0.2473 | 0.3796 | 0.6988 | 0.3366 |
| BC | 0.0294* | 0.2672 | 0.1189 | 0.2773 | 0.3163 | 0.6671 | 0.1104 |
| A ²⁾ | 0.0194* | 0.4090 | 0.0754 | 0.5671 | 0.2655 | 0.2571 | 0.4977 |
| B ²⁾ | 0.8975 | 0.0253* | 0.1657 | 0.9805 | 0.5450 | 0.9925 | 0.0179 |
| C ²⁾ | 0.0003** | 0.0010** | 0.0468* | 0.1323 | 0.1156 | 0.6053 | 0.3488 |
| Lack of Fit | 0.0453 | 0.1294 | 0.3313 | 0.6245 | 0.8371 | 0.3885 | 0.3500 |
| r ² | 0.9800 | 0.9400 | 0.8500 | 0.6058 | 0.6768 | 0.4396 | 0.7177 |

¹⁾A, B, and C indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively; * $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

(3) 전분의 특성에 대한 자외선조사처리 요인들의 영향

(가) 일반전분(normal starch)

용해도(solubility)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응시간($p < 0.05$), 반응온도($p < 0.01$)에 유의적이었다(Table 2-5). 주요인들은 수준이 증가할수록 용해도를 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-6A). 또한 perturbation plot에서 기울기가 가파른 요인(factor)이 반응(response)에 가장 효과적이라는 점에 기초할 때(Chen et al., 2014), 용해도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-6A). 한편 주요인들이 용해도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해 UV irradiance와 반응시간의 상호작용만이 용해도의 증감에 유의적이었다($p < 0.01$; Table 2-5). UV irradiance와 반응시간 교호작용의 모형-예측반응(model-predicted responses)에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-6B), 반응시간 10.5시간까지 UV irradiance의 증가와 함께 용해도를 감소시키는 양상을 나타내었지만, 반응시간이 10.5시간을 초과하여 증가하는 경우에는 UV irradiance의 증가는 용해도를 증가시키는 것으로 분석되었다(Fig. 2-6B).

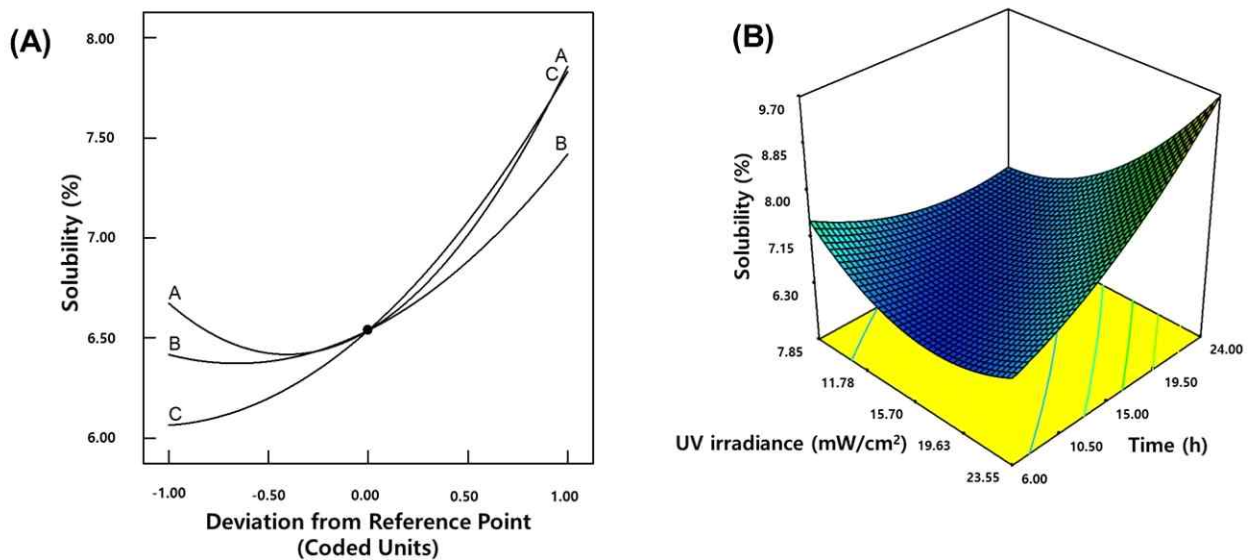


Fig. 2-6. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time on the solubility of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 3A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

페이스팅 온도(pasting temperature)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응온도($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). UV irradiance와 반응온도는 수준이 증가할수록 페이스팅 온도를 감소시키는 경향을 나타내었으나, 반응시간은 15시간까지 페이스팅 온도를 소폭 증가시키다 그 이상에서는 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-7A). 또한 페이스팅 온도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-7A). 한편 주요인들인 UV irradiance와 반응온도가 페이스팅 온도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, UV

irradiance와 반응시간의 교호작용만이 페이스팅 온도의 증감에 유의적이었다($p < 0.05$). UV irradiance와 반응시간 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-7B), 시간의 경과에 따른 UV irradiance의 증가는 페이스팅 온도를 감소시키는 양상을 나타내었다.

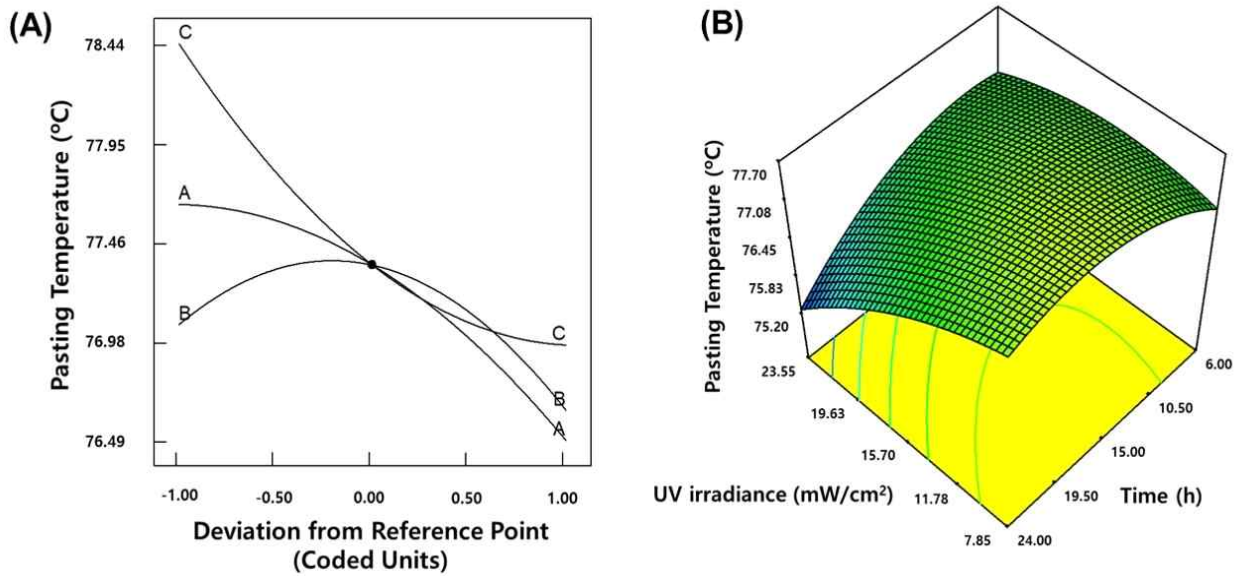


Fig. 2-7. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time on the pasting temperature of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 4A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

최고점도(peak viscosity)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응시간($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). UV irradiance와 반응시간은 수준이 증가할수록 최고점도를 증가시키는 경향을 나타내었으나, 반응온도는 27.5°C까지는 최고점도를 증가시키다 그 이상에서는 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-8A). 또한 최고점도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-8A). 한편 주요인들인 UV irradiance와 반응시간이 최고점도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해 UV irradiance와 반응온도의 교호작용만이 최고점도의 증감에 유의적이었다($p < 0.01$). UV irradiance와 반응온도 상호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-8B), 반응온도 27.5°C까지는 UV irradiance에 상관없이 최고점도를 증가시키는 양상을 나타내었으나, 27.5°C를 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 최고점도를 감소시키는 것으로 분석되었다.

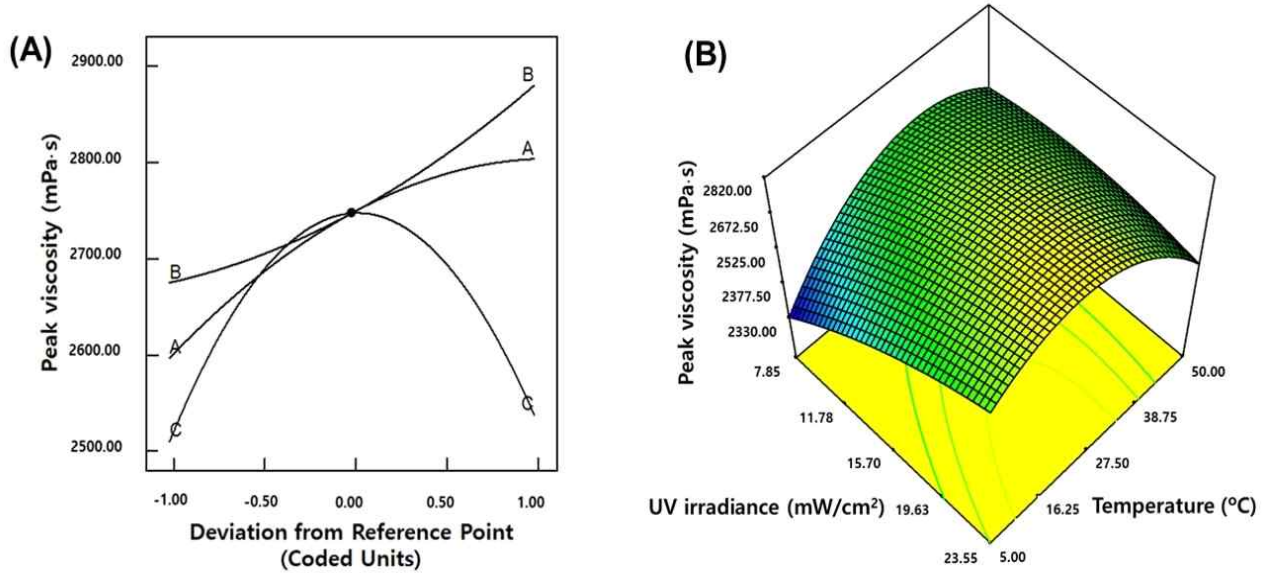


Fig. 2-8. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and temperature on the peak viscosity of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 5A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

최저점도(trough viscosity)는 주요인인 반응온도($p < 0.01$)에만 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). UV irradiance는 15.70 mW/cm²까지는 최저점도를 소폭 증가시키다, 그 이상에서는 감소시키는 경향을 나타내었으나, 반응시간은 수준이 증가할수록 최저점도를 감소시키는 경향을, 반응온도는 16.25°C까지는 최저점도를 증가시키다, 그 이상에서는 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-9A). 또한 최저점도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-9A). 한편 주요인인 반응온도만이 최저점도에 유의적인 영향을 미친 것에 비해 주요인들 사이의 모든 교호작용이 최저점도의 증감에 유의적이었다($p < 0.01$).

UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-9B), 반응시간은 15시간까지는 UV irradiance의 증가와 함께 최저점도를 감소시키는 양상을 나타내었으나, 15시간을 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 UV irradiance의 증가는 최저점도를 증가시키는 것으로 분석되었다. UV irradiance와 반응온도의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-9C), 반응온도가 27.5°C까지는 UV irradiance의 증가와 함께 최저점도를 감소시키는 양상을 나타내었으나 27.5°C를 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 UV irradiance의 증가는 최저점도를 증가시키는 것으로 분석되었다. 반응시간과 반응온도의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-9D), 반응온도가 27.5°C까지는 반응시간의 증가와 함께 최저점도를 감소시키는 양상을 나타내었으나, 27.5°C를 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 반응시간의 증가는 최저점도를 증가시키는 것으로 분석되었다.

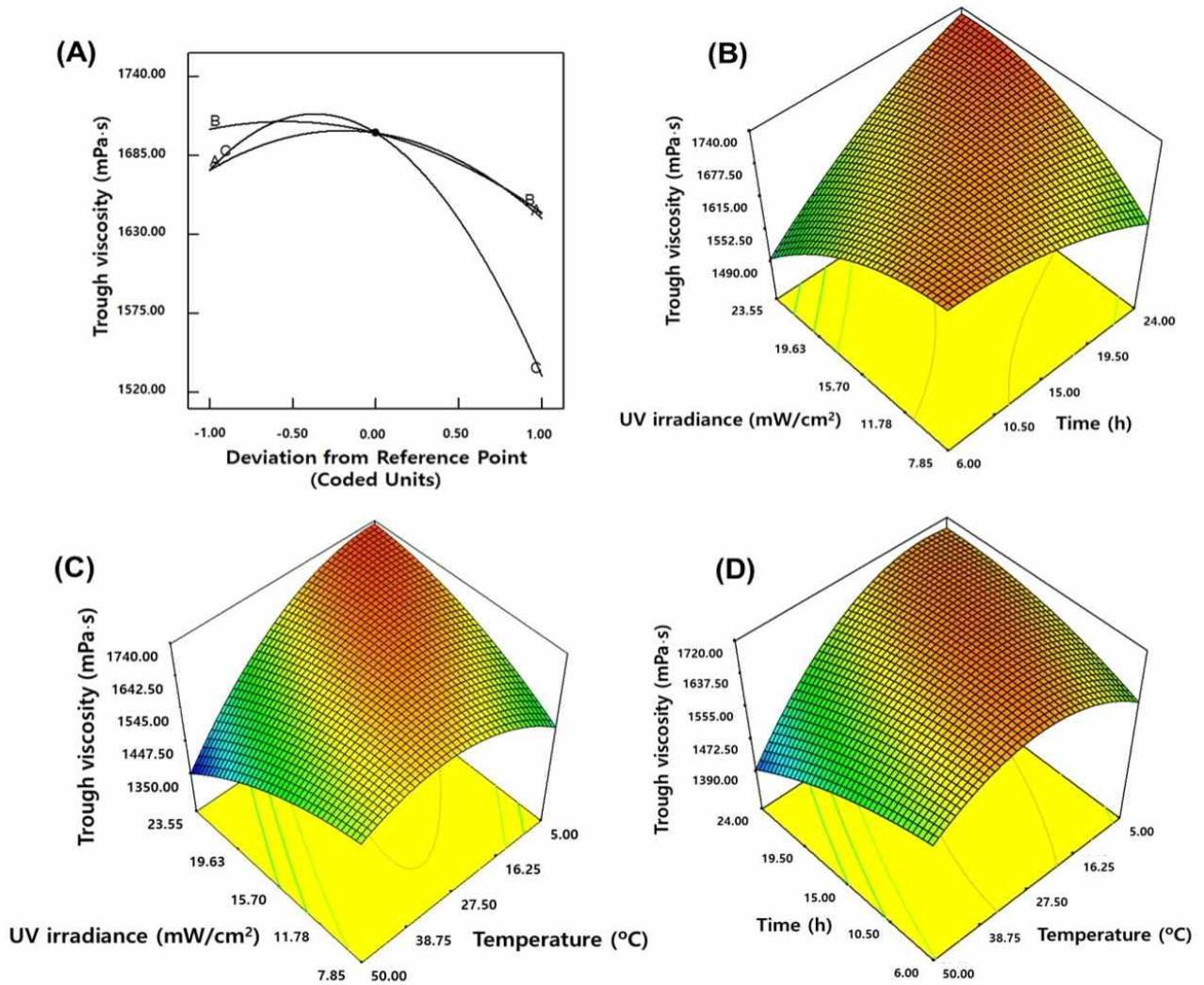


Fig. 2-9. Perturbation (A) and response surface (B, C, & D) plots describing the effect of the interactions among UV irradiance, time, and temperature on the trough viscosity of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 6A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

붕괴점도(breakdown viscosity)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응시간($p < 0.01$), 반응 온도($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). UV irradiance와 반응시간은 수준이 증가할수록 붕괴점도를 증가시키는 경향을 나타내었으나, 반응온도는 38.75°C까지는 붕괴점도를 증가시키다 그 이상에서는 소폭 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-10A). 한편 주요인들이 붕괴점도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, UV irradiance과 반응시간의 교호작용만이 붕괴점도의 증감에 유의적이었다($p < 0.01$). UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-10B), 시간의 경과에 따라 UV irradiance의 증가는 붕괴점도를 증가시키는 것으로 분석되었다.

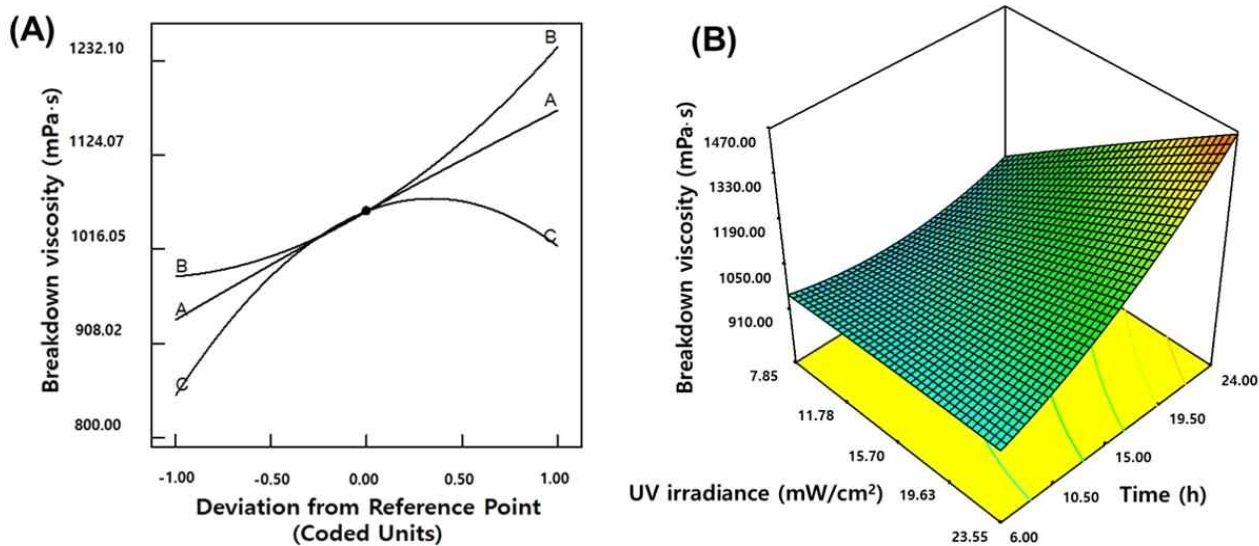


Fig. 2-10. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time on the breakdown viscosity of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 7A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

최종점도(final viscosity)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응시간($p < 0.01$), 반응온도 ($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). 주요인들은 수준이 증가할수록 최종점도를 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-11A). 한편 주요인들의 모든 교호작용 ($p < 0.01$)들이 최종점도의 증감에 유의적이었다. UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-11B), 반응시간은 19.5시간까지는 UV irradiance의 증가와 함께 최종점도를 감소시키는 양상을 나타내었으나, 19.5시간을 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 UV irradiance에 관계없이 최종점도는 높은 수준을 나타내는 것으로 분석되었다.

UV irradiance와 반응온도의 교호작용에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-11C), 반응온도가 16.25°C까지는 UV irradiance의 증가와 함께 최종점도를 증가시키는 양상을 나타내었으나, 16.25°C를 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 UV irradiance의 증가는 최종점도를 감소시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다. 반응시간과 반응온도의 교호작용에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-11D), 반응온도가 16.25°C까지는 반응시간의 증가와 함께 최종점도를 증가시키는 양상을 나타내었으나 16.25°C를 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 반응시간의 증가는 최종점도를 감소시키는 것으로 분석되었다.

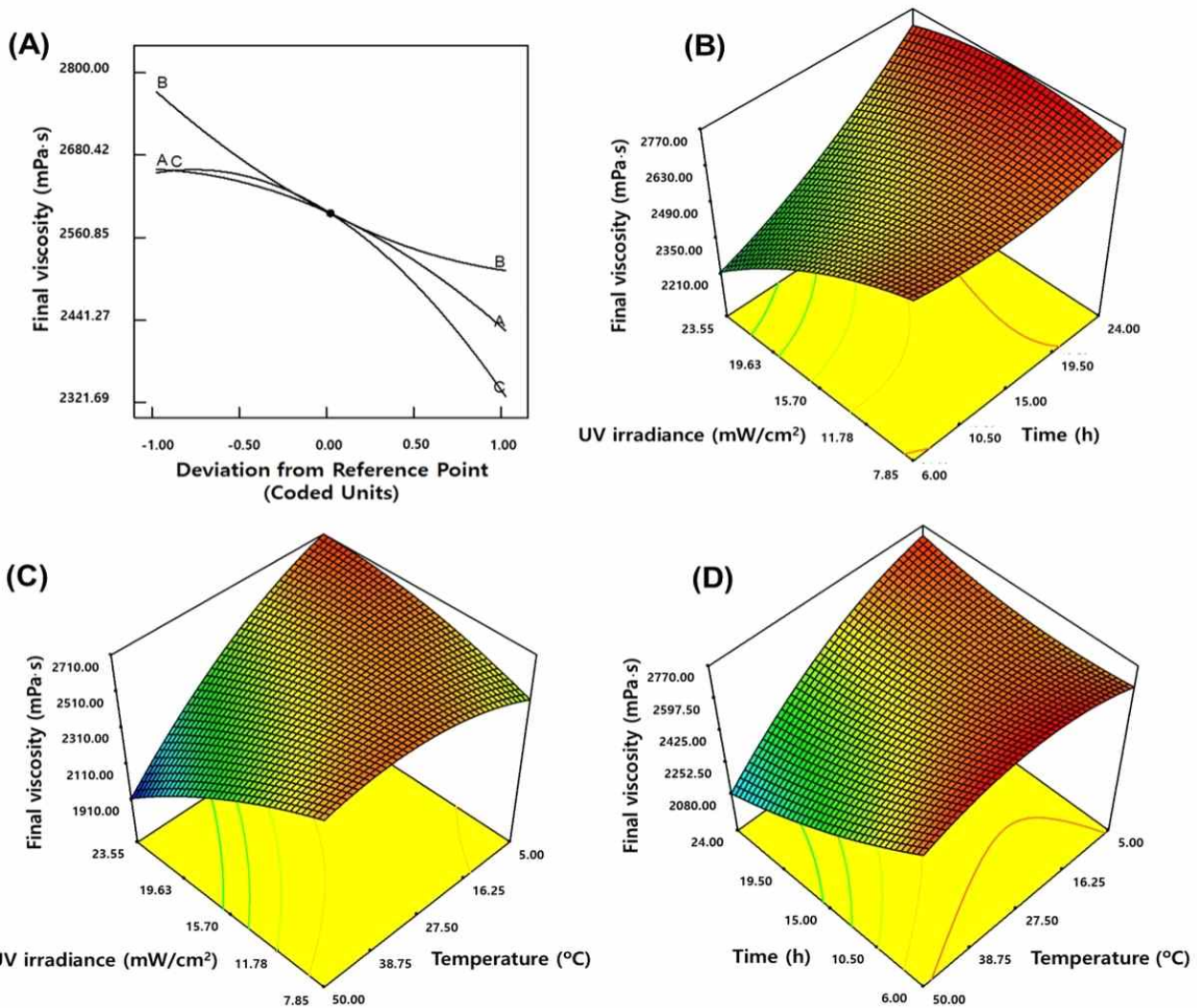


Fig. 2-11. Perturbation (A) and response surface (B, C, & D) plots describing the effect of the interactions among UV irradiance, time, and temperature on the final viscosity of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 8A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

치반점도(setback viscosity)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응시간($p < 0.01$), 반응온도 ($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). UV irradiance와 반응온도는 수준이 증가할수록 치반점도를 감소시키는 경향을 나타내었으나, 반응시간은 19.5시간까지는 치반점도를 감소시키다 그 이상에서는 소폭 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-12A). 한편 주요인들이 치반점도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, UV irradiance와 반응온도의 교호작용, 반응시간과 반응온도의 교호작용만이 치반점도의 증감에 유의적이었다($p < 0.01$). UV irradiance와 반응온도의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-12B), 반응온도가 증가함에 따른 UV irradiance의 증가는 치반점도를 감소시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다. 반응시간과 반응온도의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-12C), 반응시간의 경과에 따른 반응온도의 증가는 치반점도를 감소시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

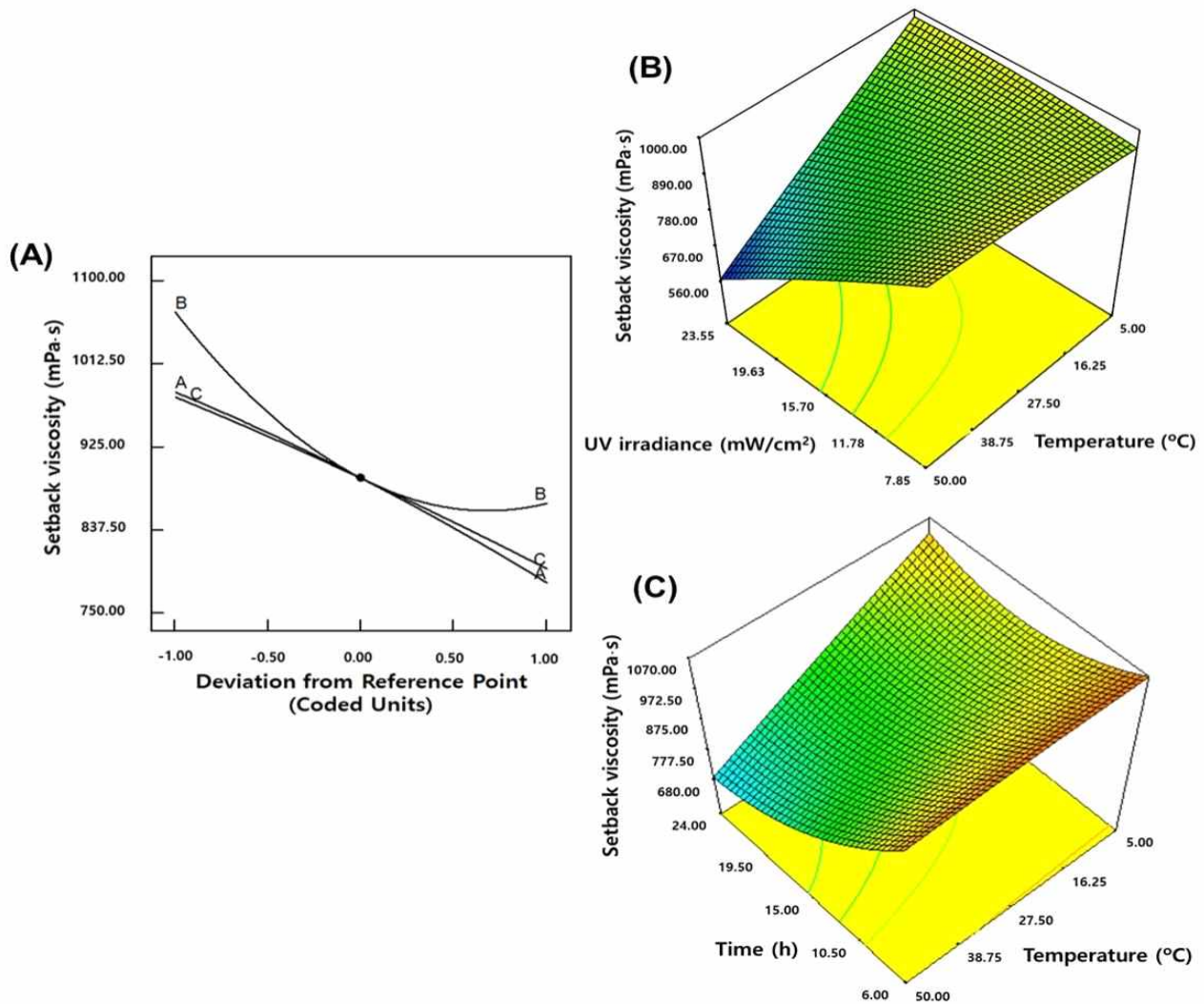


Fig. 2-12. Perturbation (A) and response surface (B & C) plots describing the effect of the interactions between time and temperature and between UV irradiance and temperature on the setback viscosity of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 9A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

호화개시온도(gelatinization onset temperature)는 주요인들인 반응시간($p < 0.01$), 반응온도($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). 주요인들의 수준이 증가할수록 호화개시온도를 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-13A). 또한 호화개시온도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-13A). 한편 주요인인 반응시간과 반응온도가 호화개시온도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, UV irradiance와 반응온도의 교호작용만이 호화개시온도의 증감에 유의적이었다($p < 0.05$). UV irradiance와 반응온도의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-13B), 호화개시온도는 UV irradiance 증가와 상관없이 반응온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다.

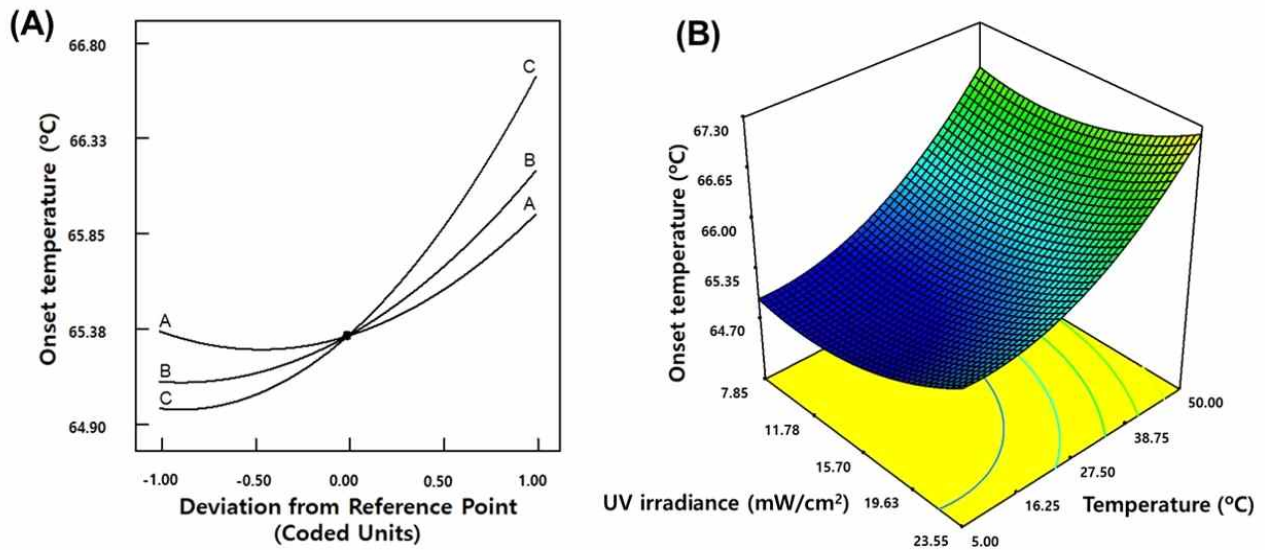


Fig. 2-13. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and temperature on the gelatinization onset temperature of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 10A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

호화최고온도(gelatinization peak temperature)는 주요인들인 반응시간($p < 0.01$), 반응온도($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). 반응시간과 반응온도는 수준이 증가할수록 호화개시온도를 증가시키는 경향을 나타내었으나, UV irradiance는 15.70 mW/cm²까지는 호화개시온도를 소폭 감소시키다, 그 이상에서는 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-14A). 또한 호화최고온도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-14A). 한편 주요인인 반응시간과 반응온도가 호화최고온도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것처럼 반응시간과 반응온도의 교호작용만이 호화최고온도의 증감에 유의적이었다($p < 0.05$). 반응시간과 반응온도의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-14B), 반응온도가 27.5°C까지는 반응시간에 상관없이 호화최고온도를 소폭 증가시키는 양상을 나타내었으나 27.5°C 이상에서는 반응시간이 증가함에 따라 호화최고온도를 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

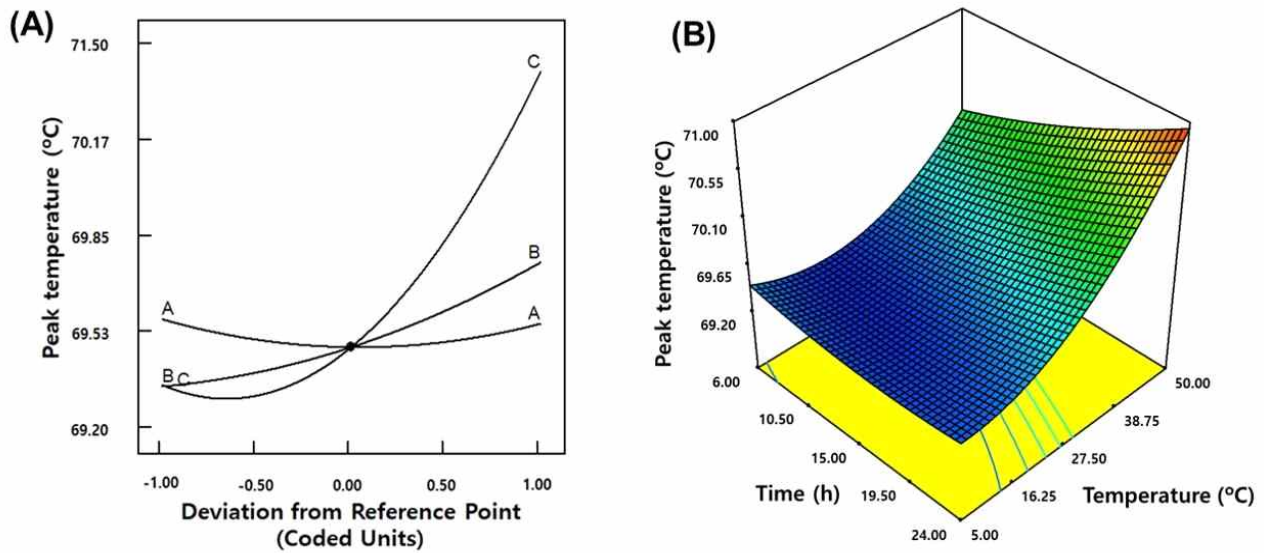


Fig. 2-14. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time on the gelatinization peak temperature of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 11A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

아밀로오스(amylose) 함량은 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.05$), 반응시간($p < 0.05$), 반응온도 ($p < 0.01$)에 유의적이었다(Table 2-5). UV irradiance와 반응온도는 증가할수록 아밀로오스 함량을 증가시키는 경향을 나타내었으나, 반응시간은 15시간까지 아밀로오스 함량은 감소한 후 증가시키는 것으로 분석되었다(Fig. 2-15A). 아밀로오스 함량은 UV irradiance보다 반응시간과 반응온도에 더욱 민감하였다(Fig. 2-15A). 한편 주요인들이 아밀로오스 함량의 증가에 유의적인 영향을 미쳤지만, UV irradiance와 반응시간의 교호작용($p < 0.05$), UV irradiance와 반응온도의 교호작용($p < 0.01$)만이 아밀로오스 함량의 증감에 유의적이었다. UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-15B), 반응시간의 경과에 따른 UV irradiance의 증가는 아밀로오스 함량을 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다. UV irradiance와 반응온도 상호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-15C), 반응온도가 증가함에 따른 UV irradiance의 증가는 아밀로오스 함량을 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

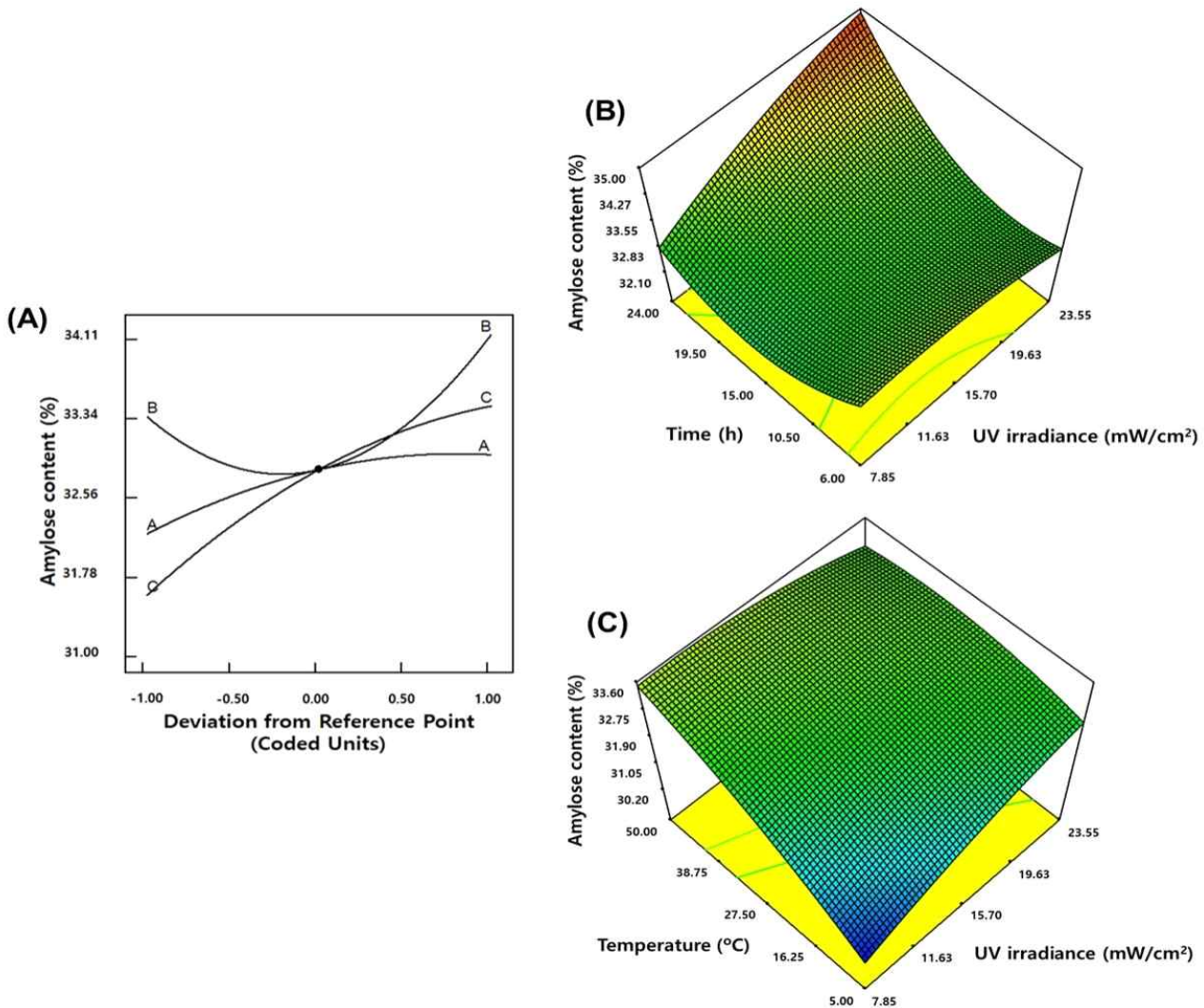


Fig. 2-15. Perturbation (A) and response surface (B & C) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time and between UV irradiance and temperature on the amylose content of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 11A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

환원 말단기(reducing end) 함량은 주요인들에 유의적인 영향을 받지 않았다(Table 2-5). 주요인들은 중간점까지 수준이 증가할수록 환원 말단기 함량을 감소시키다, 중간점 이상에서는 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-16A). 또한 환원 말단기 함량은 반응시간에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-16A). 한편 주요인들이 모두 환원 말단기 함량의 증가에 유의적인 영향을 미치지 않은 것에 비해 UV irradiance와 반응시간의 교호작용이 환원 말단기 함량의 증감에 유의적이었다($p < 0.05$). UV irradiance와 반응시간의 상호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-16B), 반응시간이 19.5시간까지는 UV irradiance가 증가함에 따라 환원 말단기 함량을 감소시키는 양상을 나타내었으나, 19.5시간 이상에서는 UV irradiance가 증가함에 따라 환원 말단기 함량을 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

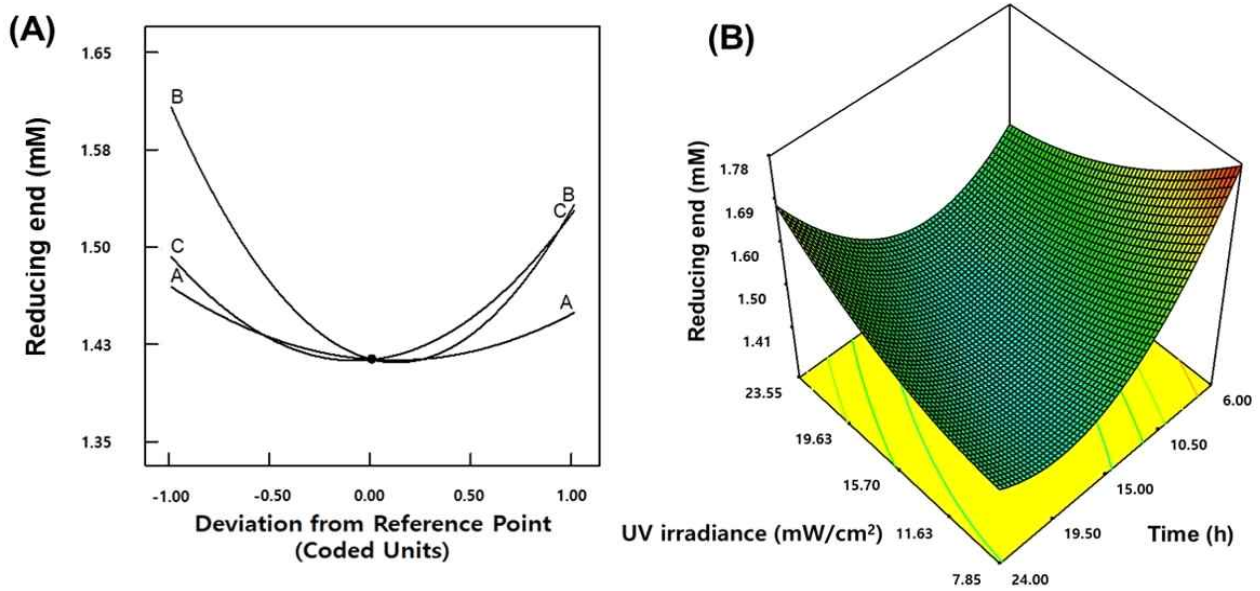


Fig. 2-16. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time on the reducing end of normal corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 12A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

(나) 찰전분(waxy starch)

상대적 결정화도(relative crystallinity)는 주요인인 반응온도($p < 0.05$)에만 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). 반응시간은 수준이 증가할수록 상대적 결정화도를 소폭 감소시키는 경향을, 반응온도는 증가시키는 경향을 나타내었다. 그러나 UV irradiance는 15.70 mW/cm²까지는 상대적 결정화도를 감소시키다, 그 이상부터 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-17A). 또한 상대적 결정화도는 UV irradiance에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-17A). 한편 주요인 반응온도만이 상대적 결정화도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, UV irradiance와 반응시간의 교호작용만이 상대적 결정화도의 증감에 유의적이었다($p < 0.05$). UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-17B), 반응시간에 큰 영향 없이 UV irradiance의 증가에 따라 상대적 결정화도를 감소시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

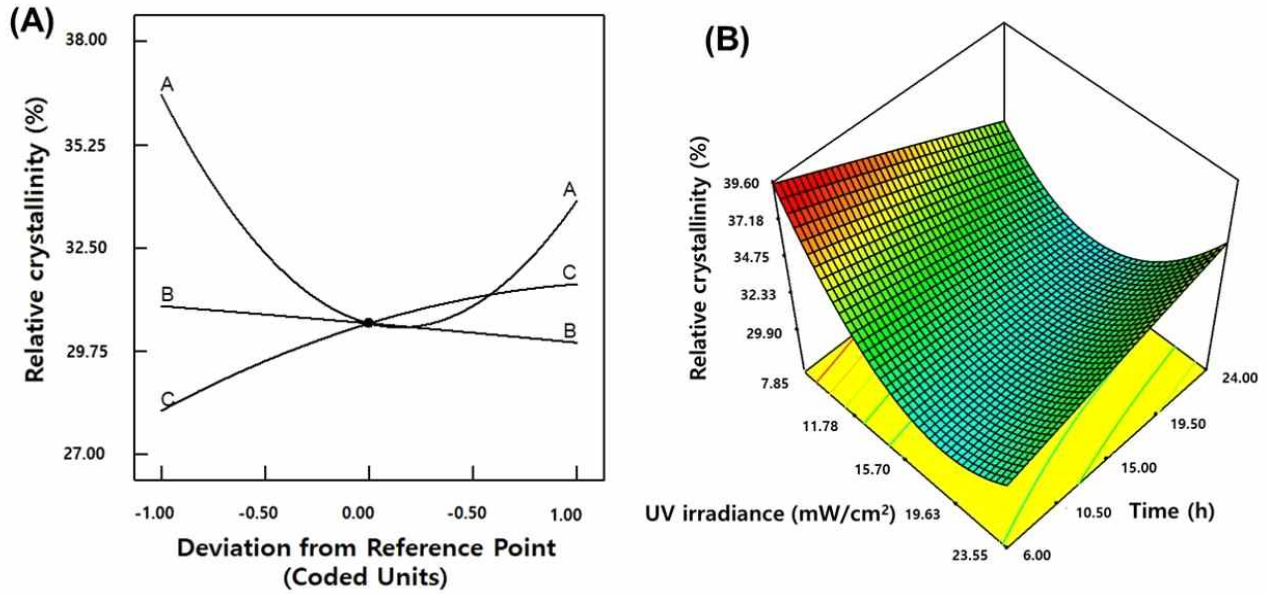


Fig. 2-17. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time on the relative crystallinity of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 14A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

용해도(solubility)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응시간($p < 0.01$), 반응온도($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). 주요인들은 수준이 증가할수록 용해도를 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-18A). 한편 주요인들이 용해도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, UV irradiance와 반응시간의 교호작용, 반응시간과 반응온도의 교호작용이 용해도의 증감에 유의적이었다($p < 0.01$). UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-18B), 반응시간의 경과에 따른 UV irradiance의 증가는 용해도를 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다. 반응시간과 반응온도 상호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-18C), 반응온도가 증가함에 따른 반응시간의 증가는 용해도를 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

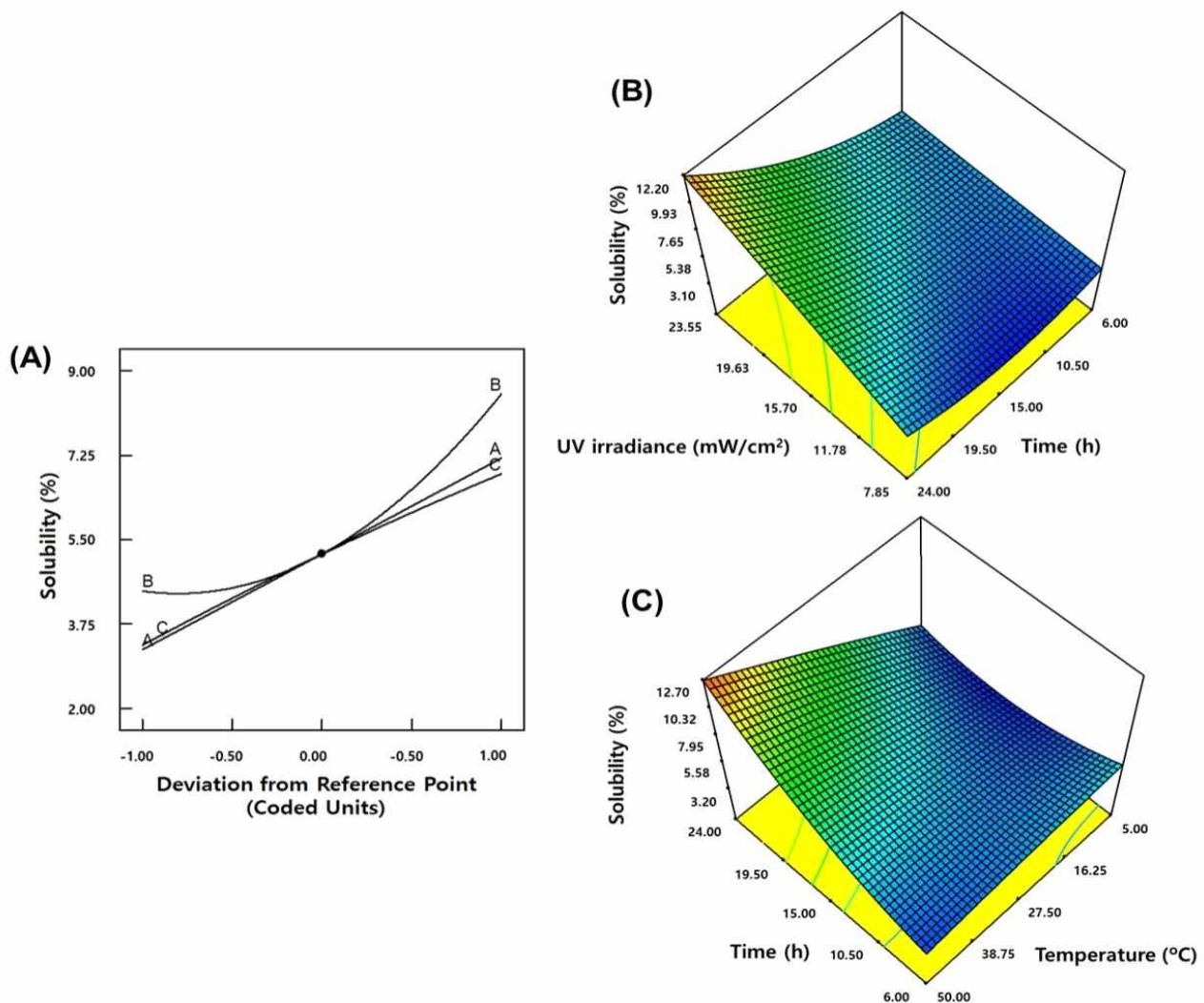


Fig. 2-18. Perturbation (A) and response surface (B & C) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time and between time and temperature on the solubility of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 15A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

팽윤력(swelling power)은 주요인인 UV irradiance ($p < 0.01$)에만 유의적인 영향을 받았다 (Table 2-5). UV irradiance는 11.78 mW/cm^2 이상에서 팽윤력을 증가시키는 경향을 나타내었으나, 반응온도와 반응시간은 수준이 증가함에 따라 팽윤력을 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-19). 한편 주요인인 UV irradiance가 팽윤력에 유의적인 영향을 미친 것에 비해 주요인들의 모든 상호작용들은 팽윤력에 증감에 유의적이지 않았다($p > 0.05$).

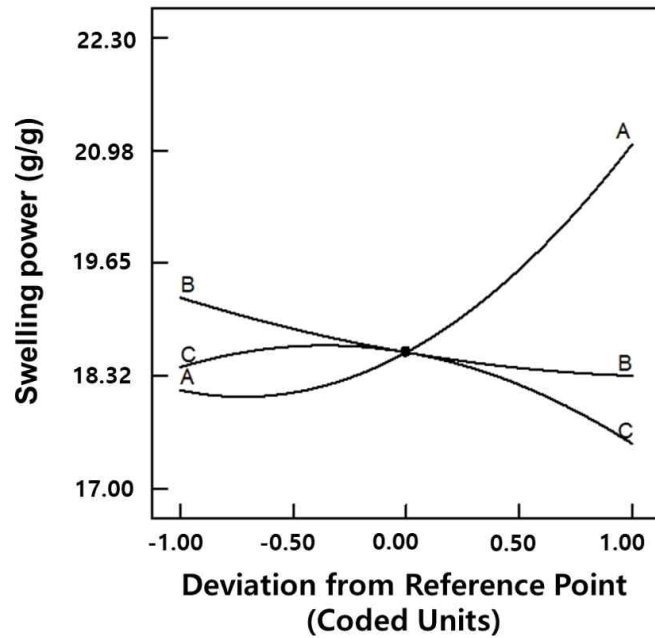


Fig. 2-19. Perturbation plot describing the effect of the UV irradiation factors on the swelling power of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

페이스팅 온도(pasting temperature)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.01$), 반응시간($p < 0.05$), 반응온도($p < 0.01$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). UV irradiance는 수준이 증가할수록 페이스팅 온도를 감소시키는 경향을, 반응시간과 반응온도는 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-20A). 또한 페이스팅 온도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-20A). 한편 주요인들이 페이스팅 온도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, UV irradiance와 반응시간의 교호작용($p < 0.05$)만이 페이스팅 온도의 증감에 유의적이었다. UV irradiance와 반응시간의 상호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-20B), 반응시간의 경과에 따른 UV irradiance의 감소는 페이스팅 온도를 증가시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

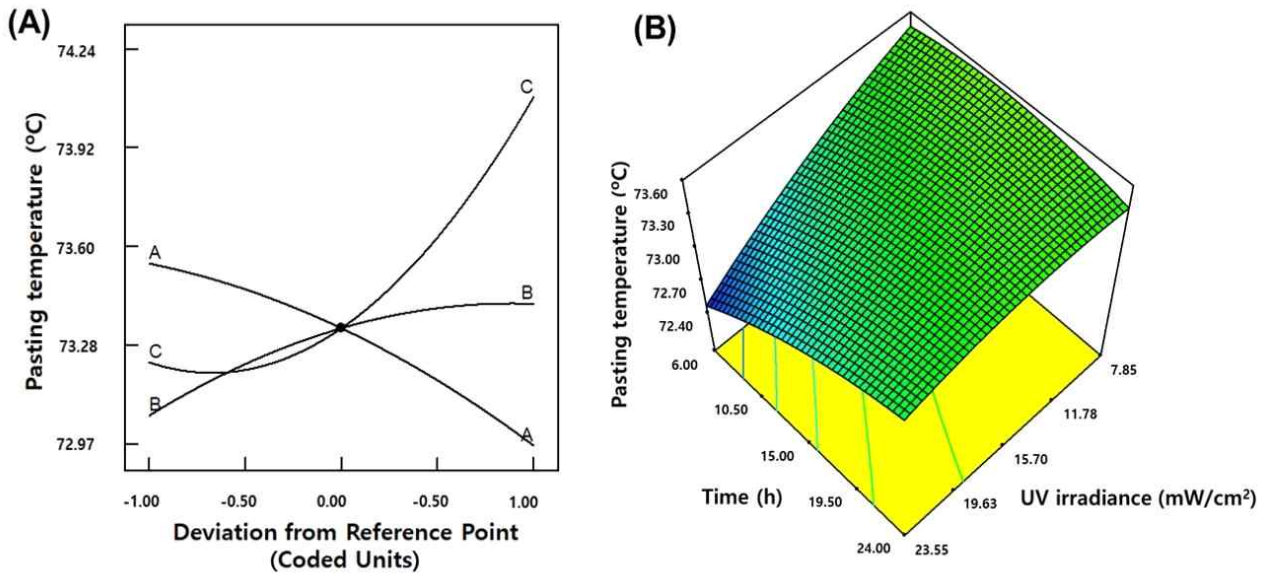


Fig. 2-20. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time on the pasting temperature of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 2-47A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

최저점도(trough viscosity)는 주요인들($p > 0.05$)에 대하여 유의적인 영향을 받지 않았다(Table 2-5). 주요인들은 중간점까지 수준이 증가할수록 최저점도를 증가시키다, 중간점 이상에서는 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-21A). 한편 주요인들이 유의적인 영향을 미치지 않은 것에 비해, 주요인들의 모든 상호작용들은 최저점도의 증감에 유의적이었다($p < 0.01$). 또한 최저점도는 UV irradiance 보다 반응시간과 반응온도에 더욱 민감한 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-21A). UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-21B), 반응시간은 15시간까지는 UV irradiance의 증가와 함께 최저점도를 증가시키는 양상을 나타내었으나 15시간을 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 UV irradiance의 증가는 최저점도를 감소시키는 것으로 분석되었다. UV irradiance와 반응온도의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-21C), 반응온도가 27.5°C까지는 UV irradiance의 증가와 함께 최저점도를 증가시키는 양상을 나타내었으나 27.5°C를 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 UV irradiance의 증가는 최저점도를 감소시키는 것으로 분석되었다. 반응시간과 반응온도의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-21D), 반응온도가 27.5°C까지는 반응시간의 증가와 함께 최저점도를 증가시키는 양상을 나타내었으나 27.5°C를 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 반응시간의 증가는 최저점도를 감소시키는 것으로 분석되었다.

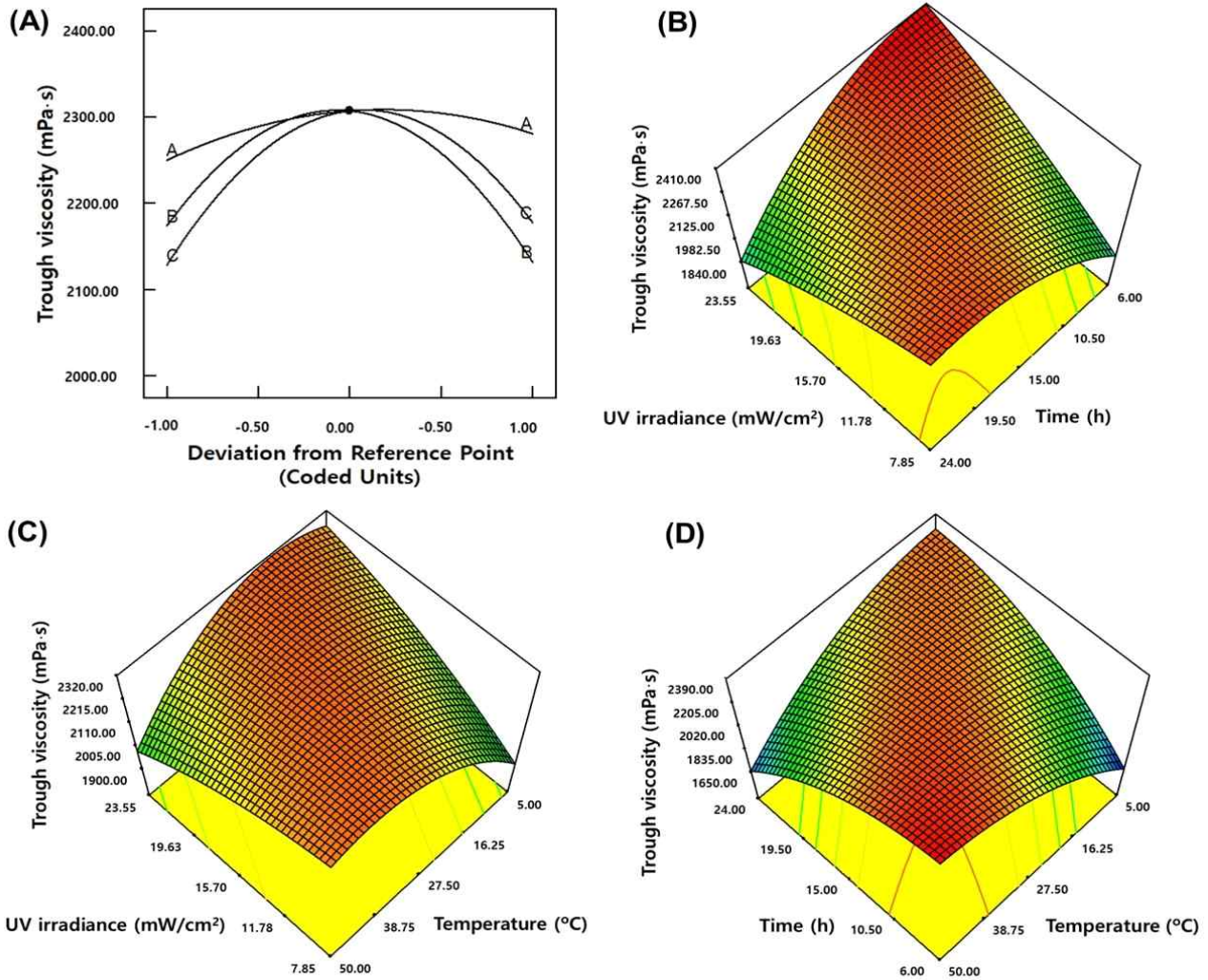


Fig. 2-21. Perturbation (A) and response surface (B, C, & D) plots describing the effect of the interactions among UV irradiance, time, and temperature on the trough viscosity of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 2-48A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

최종점도(final viscosity)는 주요인들($p > 0.05$)에 대하여 유의적인 영향을 받지 않았다(Table 2-5). UV irradiance는 수준이 증가함에 따라 최종점도를 증가시키는 경향을 나타낸 반면, 반응시간과 반응온도는 중간점까지 수준이 증가할수록 최종점도를 증가시키다, 중간점 이상에서는 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-22A). 또한 최종점도는 UV irradiance보다 반응시간과 반응온도에 더욱 민감한 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-22A). 한편 주요인들이 유의적인 영향을 미치지 않은 것에 비해, UV irradiance와 반응시간의 교호작용($p < 0.05$), 반응시간과 반응온도의 교호작용($p < 0.01$)에서 유의적인 차이가 나타났다.

UV irradiance와 반응시간의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-22B), 반응시간은 15시간까지는 UV irradiance에 큰 영향 없이 최종점도를 증가시키는 양상을 나타내었으나, 15시간을 초과하여 증가하는 경우에 있어서는 최종점도를 감소시키는 양상을 나타내었고, UV irradiance의 수준이 높을수록 감소폭이 적어지는 것으로 분석되었다. 반응시간

과 반응온도의 상호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-22C), 반응시간은 10.5-19.5시간의 범위에서, 반응온도는 16.25-38.75°C의 범위에서 교호작용할 때 최종점도가 가장 높은 수준을 나타내는 것으로 분석되었다.

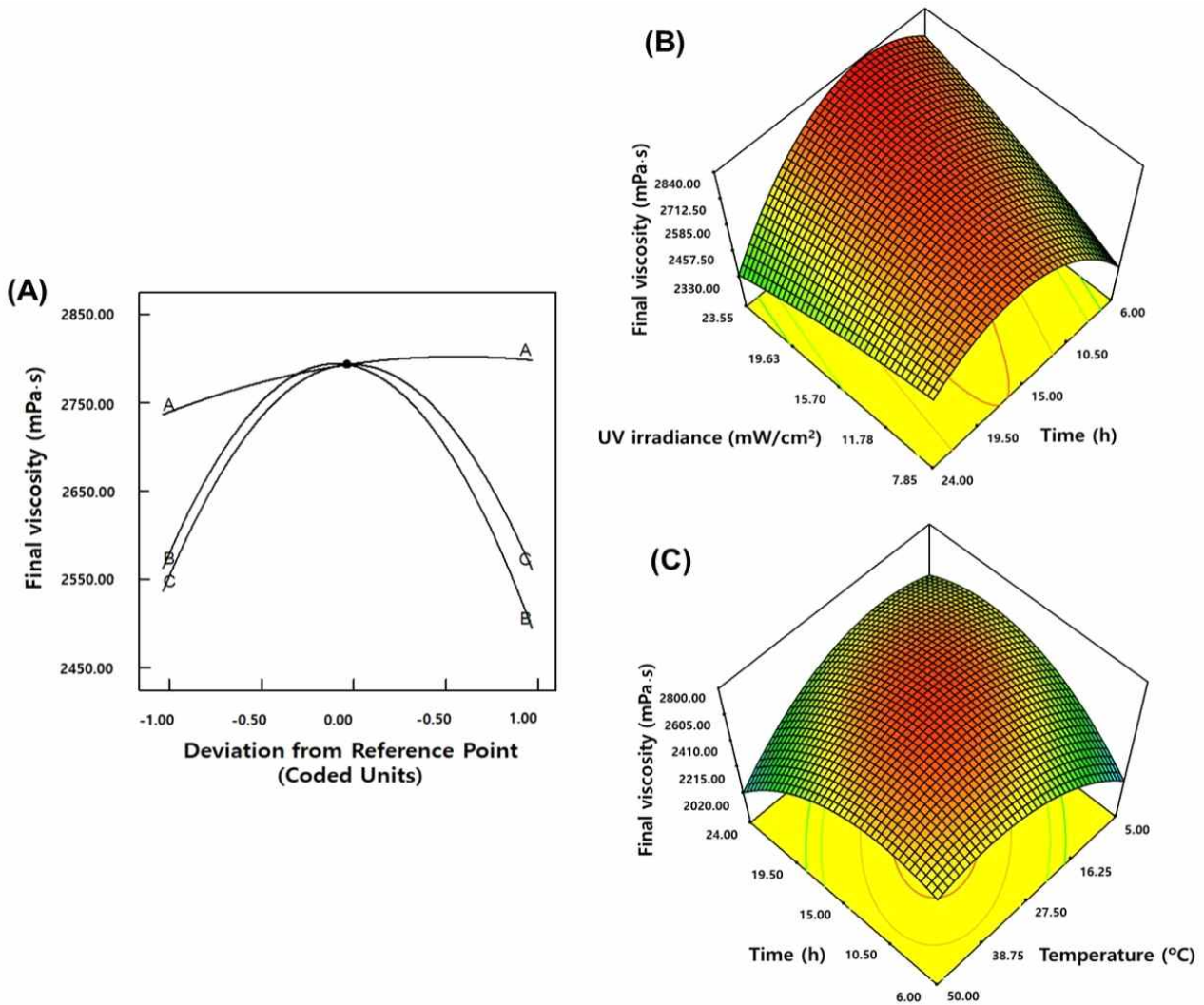


Fig. 2-22. Perturbation (A) and response surface (B & C) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and time and between time and temperature on the final viscosity of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 2-49A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

치반점도(setback viscosity)는 주요인들($p > 0.05$)에 대하여 유의적이지 않았다(Table 2-5). UV irradiance는 증가함에 따라 치반점도를 증가시켰지만, 반응시간과 반응온도는 중간점까지는 치반점도를 감소시키다, 중간점부터 증가시키는 경향을 보였다(Fig. 2-23A). 또한 치반점도는 UV irradiance 보다 반응시간과 반응온도에 더욱 민감한 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-23A). 한편 모든 주요인들이 유의적인 영향을 미치지 않은 것에 비해, UV irradiance와 반응온도의 교호작용 ($p < 0.05$), 반응시간과 반응온도의 교호작용($p < 0.05$)에서 유의적이지 않았다. UV irradiance와 반응온도의 교호작용의 반응표면도에 의하면(Fig. 2-23B), UV irradiance가 15.70 mW/cm²까지는 반응온도가 증가함에 따라 치반점도가 감소하는 양상을 나타내다가 그 이상에서는 치반점도가

증가하는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다. 반응시간과 반응온도 상호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에서(Fig. 2-23C), 반응시간은 6.0-19.5시간 범위에서, 반응온도는 5.0-38.7 5°C 범위에서 상호작용할 때 치반점도가 가장 높은 수준을 나타내는 것으로 분석되었다.

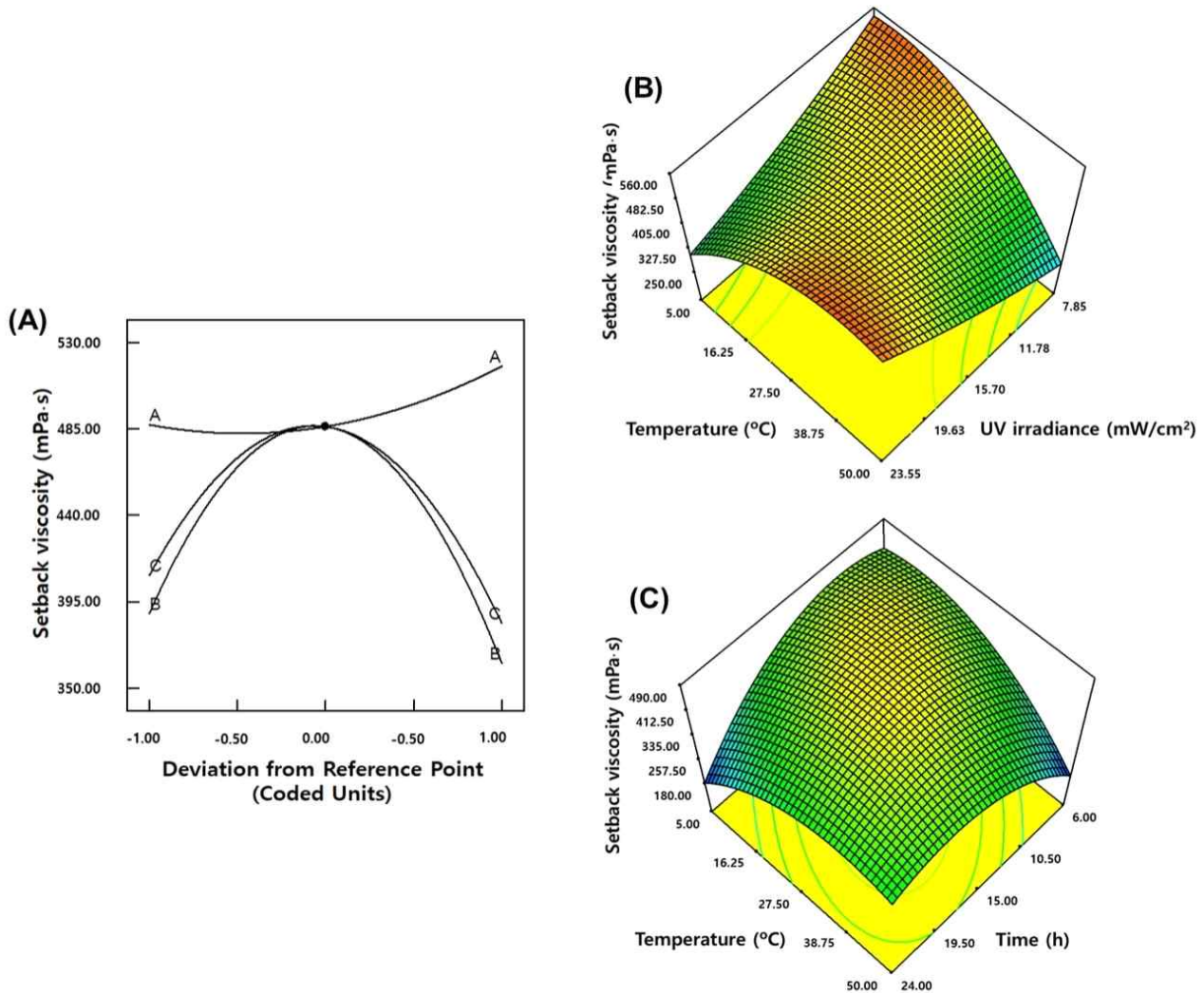


Fig. 2-23. Perturbation (A) and response surface (B & C) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and temperature and between time and temperature on the setback viscosity of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 20A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

호화개시온도(gelatinization onset temperature)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.05$), 반응시간($p < 0.05$), 반응온도($p < 0.01$)에 유의적이었다(Table 2-5). 주요인들의 수준이 증가할수록 호화개시온도를 증가시키는 경향을 나타내었다(Fig. 2-24A). 또한 호화개시온도는 반응온도에 가장 민감하게 영향을 받는 것 같다(Fig. 2-24A). 한편 모든 주요인들이 호화개시온도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, 반응시간과 반응온도의 상호작용만이 호화개시온도의 증감에 유의적으로 나타났($p < 0.05$). 반응시간과 반응온도의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-24B), 반응시간의 큰 영향 없이 반응온도의 증가에 따라 호화개시온도를 증가

시키는 양상을 나타내는 것으로 분석되었다.

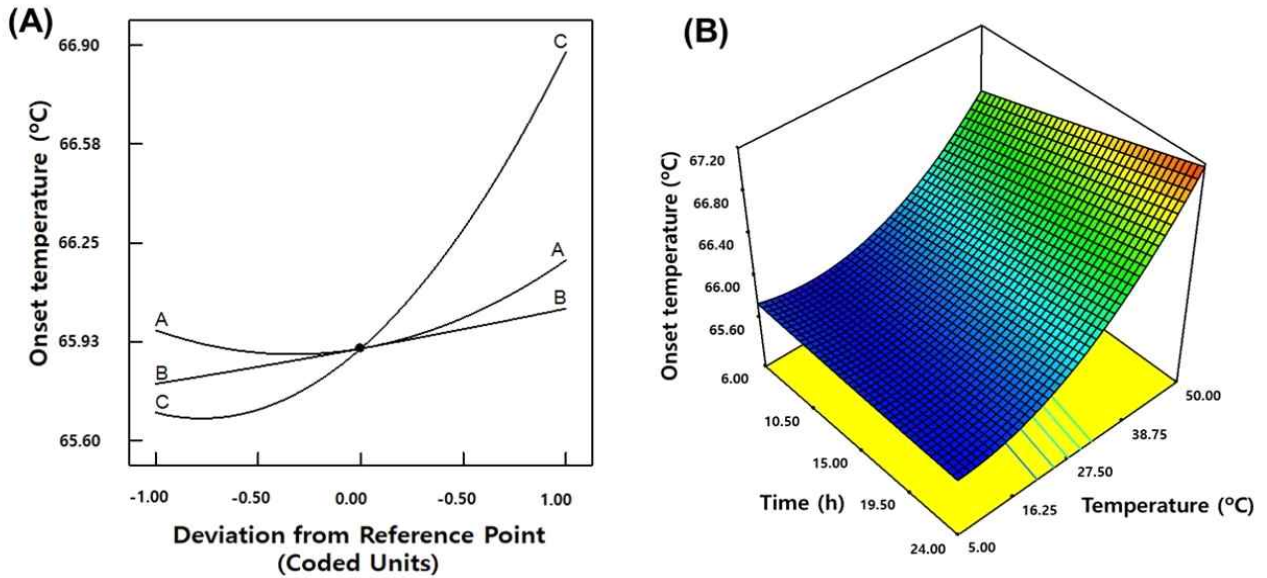


Fig. 2-24. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between time and temperature on the gelatinization onset temperature of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 2-41A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

호화최고온도(gelatinization peak viscosity)는 주요인인 반응온도($p < 0.01$)에만 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). 반응온도는 16.25°C 이상에서 호화최고온도를 증가시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-25). 한편 주요인인 반응온도가 호화개시온도에 유의적인 영향을 미친 것에 비해, 주요인들의 모든 상호작용은 호화개시온도의 증감에 유의적이지 않았다($p > 0.05$).

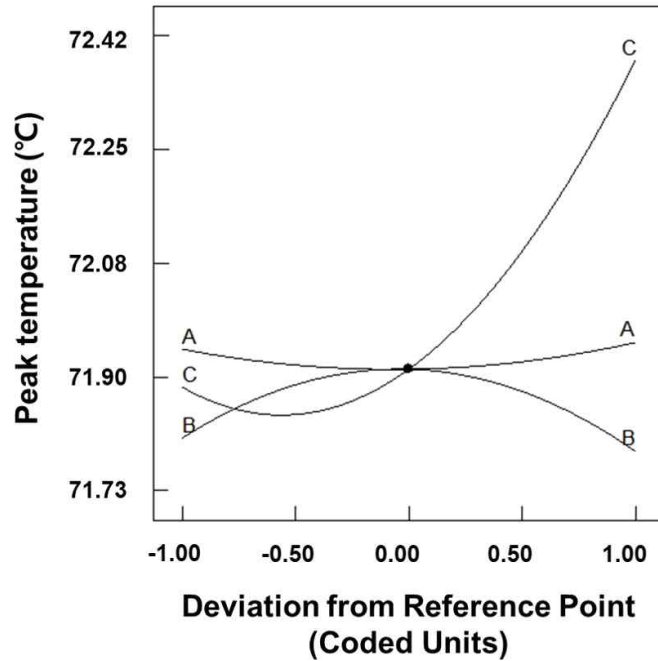


Fig. 2-25. Perturbation plot describing the effect of UV irradiation factors on the gelatinization peak temperature of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

호화종결온도(gelatinization end temperature)는 주요인들인 UV irradiance ($p < 0.05$), 반응시간($p < 0.05$), 반응온도($p < 0.05$)에 유의적인 영향을 받았다(Table 2-5). UV irradiance와 반응시간은 수준이 증가할수록 호화종결온도를 감소시키는 경향을 보인 반면, 반응온도는 중간점까지 수준이 증가할수록 호화종결온도를 감소시키는 경향을, 그 이상에서는 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다(Fig. 2-26A). 한편 주요인들이 호화종결온도의 증가에 유의적인 영향을 미친 것에 비해 UV irradiance와 반응온도의 교호작용만이 호화종결온도의 증감에 유의적으로 나타났다($p < 0.05$). UV irradiance와 반응온도의 교호작용의 모형-예측반응에 대한 반응표면도에 의하면(Fig. 2-26B), 반응온도가 16.25°C까지는 UV irradiance의 증가와 함께 호화종결온도를 증가시키는 양상을 나타내었으나, 그 이상의 온도에서는 감소시키는 경향을 나타내는 것으로 분석되었다.

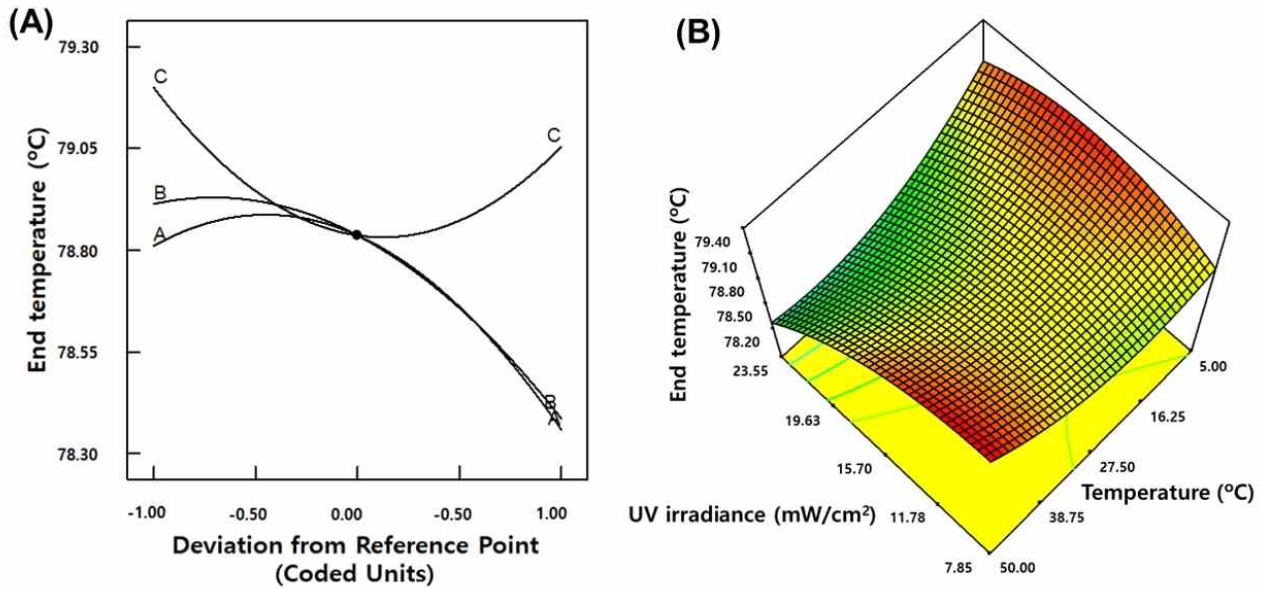


Fig. 2-26. Perturbation (A) and response surface (B) plots describing the effect of the interactions between UV irradiance and temperature on the gelatinization end temperature of waxy corn starches treated with a submerged UVC irradiation system. The terms, A, B, and C in Fig. 2-43A, indicate the UV irradiance, time, and temperature, respectively.

나. 자외선조사 쌀전분의 수입전분 대체 및 가공식품 적용 가능성 탐색

(1) 생전분의 자외선조사처리 조건 선정

옥수수전분의 유전형별 각각 설계된 17개의 실험조건들을 토대로 침수형 UVC 조사 처리된 옥수수전분의 페이스팅 점도특성을 기반으로 생전분(대조군)과 비교하여 가장 높은 페이스팅 점도를 나타내는 조건(HS)과 Ingredion사의 클린라벨 전분소재(Novation 2300)와 유사한 페이스팅 점도 프로파일을 형성하는 조건(CS)을 선정하여(Table 2-6), 유전형별 옥수수전분과 쌀전분들에 처리하여 자외선조사 기반 변성전분을 제조하였다.

Table 2-6. Conditions for photochemical modification of normal and waxy starches from corn and rice, using a submerged UVC irradiation system

| Genotype | Treatment ¹⁾ | UV irradiance (mW/cm ²) | Time (h) | Temperature (°C) |
|----------|-------------------------|-------------------------------------|----------|------------------|
| Normal | HS | 23.55 | 24.00 | 27.50 |
| | CS | 15.70 | 24.00 | 50.00 |
| Waxy | HS | 23.55 | 15.00 | 50.00 |
| | CS | 15.70 | 24.00 | 50.00 |

¹⁾HS, an experimental condition that enhances the pasting viscosities of starches; CS, an experimental

condition that showed a pasting viscosity profile similar to that of clean-label starch.

(2) 자외선조사 기반 변성 옥수수전분과 쌀전분의 물리화학적 특성

생전분(대조군)과 침수형 UVC 조사 처리에 의한 광화학 변성 전분들의 물리화학적 특성(아밀로오스 함량, 환원 말단기 함량, 형태학적 특성, X-선 회절패턴 및 상대적 결정화도, 전분분자크기변화, 아밀로펙틴 분지사슬분포, 용해도, 팽윤력, 호화 및 노화특성, 페이스팅 점도 특성, 내산성, 내열성, 내전단성)을 측정하여 침수형 UVC 조사 처리에 의한 생전분의 광화학 변성의 효과를 조사하였다.

Table 2-7. Mean value¹⁾ for characteristics of normal and waxy starches from corn and rice, subjected to photochemical modification using a submerged UVC irradiation system

| Source | Treatment | Amylose content (%) | Reducing sugar (mM) | Relative crystallinity (%) | Solubility (%) | Swelling power (g/g) | Degree of polymerization (%) | | | | |
|--------------------|-----------|---------------------|---------------------|----------------------------|--------------------|----------------------|------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | | | | | | | Small | 06-12 | 13-24 | 25-36 | >37 |
| Normal corn starch | Native | 33.26 ^a | 1.74 ^a | 26.47 ^c | 5.97 ^c | 10.82 ^b | 0.00 ^b | 29.72 ^a | 53.52 ^a | 14.07 ^a | 2.68 ^a |
| | | (0.40) | (0.00) | (0.11) ²⁾ | (0.15) | (0.14) | (0.00) | (1.76) | (1.13) | (1.86) | (1.04) |
| | HS | 35.16 ^a | 1.73 ^a | 30.60 ^a | 10.14 ^a | 12.32 ^a | 0.53 ^a | 28.98 ^a | 52.58 ^a | 14.74 ^a | 3.17 ^a |
| | | (1.07) | (0.00) | (0.03) | (0.24) | (0.41) | (0.00) | (0.00) | (0.00) | (0.00) | (0.00) |
| | CS | 34.25 ^a | 1.73 ^a | 28.71 ^b | 8.48 ^b | 10.42 ^b | 0.66 ^a | 29.04 ^a | 54.33 ^a | 13.48 ^a | 2.50 ^a |
| | | (0.49) | (0.05) | (0.68) | (0.85) | (0.92) | (0.13) | (0.98) | (0.21) | (0.97) | (0.34) |
| Waxy corn starch | Native | 3.59 ^a | 1.78 ^a | 28.16 ^b | 4.88 ^c | 17.06 ^a | 0.41 ^a | 28.24 ^a | 53.58 ^b | 14.98 ^{ab} | 2.80 ^{ab} |
| | | (0.00) | (0.01) | (0.23) ¹⁾ | (0.63) | (1.36) | (0.07) | (0.94) | (0.27) | (0.74) | (0.40) |
| | HS | 3.20 ^{ab} | 1.35 ^b | 35.86 ^a | 8.91 ^b | 19.62 ^a | 0.67 ^a | 29.24 ^a | 50.43 ^c | 16.24 ^a | 3.41 ^a |
| | | (0.21) | (0.03) | (0.50) | (0.34) | (1.32) | (0.10) | (0.37) | (0.63) | (0.64) | (0.27) |
| | CS | 2.95 ^b | 1.79 ^a | 28.45 ^b | 12.38 ^a | 17.05 ^a | 0.62 ^a | 28.10 ^a | 55.98 ^a | 13.25 ^b | 2.05 ^b |
| | | (0.10) | (0.03) | (0.27) | (0.57) | (1.13) | (0.19) | (0.90) | (0.05) | (0.48) | (0.28) |
| Normal rice starch | Native | 19.98 ^a | 2.36 ^a | 28.26 ^{ab} | 10.69 ^c | 14.97 ^b | 0.32 ^a | 33.00 ^a | 50.57 ^b | 12.78 ^a | 3.34 ^a |
| | | (0.05) | (0.03) | (0.26) | (1.22) | (0.12) | (0.08) | (0.73) | (0.05) | (0.62) | (0.24) |
| | HS | 21.62 ^a | 2.32 ^{ab} | 28.28 ^a | 25.85 ^a | 17.34 ^a | 0.68 ^a | 33.66 ^a | 52.56 ^a | 10.66 ^a | 2.45 ^b |
| | | (0.66) | (0.01) | (0.29) | (2.18) | (0.24) | (0.13) | (0.48) | (0.79) | (0.14) | (0.03) |
| | CS | 20.37 ^a | 2.14 ^b | 27.21 ^b | 18.19 ^b | 15.05 ^b | 0.57 ^a | 33.06 ^a | 51.35 ^{ab} | 12.01 ^a | 3.00 ^{ab} |
| | | (0.38) | (0.08) | (0.27) | (0.48) | (0.44) | (0.11) | (0.93) | (0.01) | (0.83) | (0.22) |
| Waxy rice starch | Native | 1.77 ^a | 2.25 ^a | 29.73 ^a | 43.70 ^a | 23.22 ^a | 0.44 ^a | 33.07 ^a | 49.89 ^b | 13.27 ^{ab} | 3.33 ^a |
| | | (0.01) | (0.04) | (0.07) | (4.45) | (1.05) | (0.10) | (0.59) | (0.09) | (0.58) | (0.00) |
| | HS | 1.72 ^{ab} | 1.79 ^b | 30.14 ^a | 15.42 ^b | 19.59 ^b | 0.79 ^a | 33.21 ^a | 48.82 ^c | 13.85 ^a | 3.33 ^a |
| | | (0.01) | (0.07) | (0.15) | (0.20) | (0.41) | (0.39) | (0.34) | (0.29) | (0.21) | (0.03) |
| | CS | 1.53 ^b | 1.79 ^b | 27.78 ^a | 14.85 ^b | 19.52 ^b | 0.61 ^a | 33.54 ^a | 52.47 ^a | 11.04 ^b | 2.34 ^b |
| | | (0.07) | (0.03) | (0.95) | (0.47) | (1.28) | (0.10) | (1.16) | (0.07) | (0.72) | (0.41) |

¹⁾Mean value of 2-3 replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within columns are not significantly different at $p < 0.05$.

²⁾The numbers in parentheses indicate the standard deviations.

Table 2-7. (continued)

| Source | Treatment | Gelatinization temperature (°C) | | | Gelatinization enthalpy (J/g) | Degree of retrogradation (%) |
|--------------------------|-----------|---------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| | | Onset | Peak | End | | |
| Normal corn starch | Native | 66.08 ^a | 70.32 ^b | 75.59 ^a | 13.02 ^a | 49.46 ^a |
| | | (0.04) | (0.11) | (0.27) | (0.57) | (1.97) |
| | HS | 67.71 ^a | 69.76 ^c | 75.23 ^a | 13.91 ^a | 39.32 ^a |
| | | (2.72) | (0.18) | (0.28) | (0.44) | (1.79) |
| | CS | 67.58 ^a | 70.97 ^a | 75.91 ^a | 15.46 ^a | 38.66 ^a |
| | | (0.04) | (0.02) | (0.07) | (0.75) | (4.37) |
| Waxy corn starch | Native | 66.73 ^b | 72.21 ^a | 78.61 ^a | 16.36 ^a | 41.63 ^b |
| | | (0.03) | (0.08) | (0.16) | (0.66) | (0.37) |
| | HS | 67.17 ^a | 72.38 ^a | 78.41 ^a | 17.07 ^a | 50.51 ^a |
| | | (0.08) | (0.16) | (0.34) | (2.27) | (1.37) |
| | CS | 67.20 ^a | 72.37 ^a | 78.49 ^a | 16.91 ^a | 47.31 ^a |
| | | (0.06) | (0.07) | (0.04) | (0.04) | (0.65) |
| Normal rice starch | Native | 56.63 ^b | 65.01 ^b | 74.36 ^a | 13.32 ^a | 29.33 ^a |
| | | (1.17) | (0.16) | (0.86) | (2.08) | (2.35) |
| | HS | 56.54 ^b | 65.06 ^b | 73.77 ^a | 15.18 ^a | 29.69 ^a |
| | | (0.06) | (0.18) | (0.20) | (1.15) | (0.24) |
| | CS | 65.10 ^a | 68.83 ^a | 74.35 ^a | 11.4 ^a | 35.94 ^a |
| | | (0.09) | (0.18) | (0.18) | (0.30) | (0.07) |
| Waxy rice starch | Native | 59.59 ^b | 67.95 ^c | 74.87 ^b | 13.62 ^a | 19.58 ^a |
| | | (0.16) | (0.01) | (0.38) | (1.80) | (1.74) |
| | HS | 65.54 ^a | 69.28 ^b | 76.80 ^a | 17.34 ^a | 10.05 ^a |
| | | (0.12) | (0.12) | (0.07) | (0.41) | (2.99) |
| | CS | 65.14 ^a | 69.70 ^a | 77.25 ^a | 14.46 ^a | 10.01 ^a |
| | | (0.32) | (0.12) | (0.08) | (0.79) | (0.08) |

¹Mean value of 2-3 replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within columns are not significantly different at $p < 0.05$.

²The numbers in parentheses indicate the standard deviations.

Table 2-7. (continued)

| Source | Treatment | Pasting temperature (°C) | Pasting viscosity (mPa · s) | | | | |
|--------------------|-----------|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | | Peak | Trough | Breakdown | Final | Setback |
| Normal corn starch | Native | 80.78 ^a | 2454.50 ^b | 1561.00 ^a | 893.50 ^c | 2569.50 ^a | 1008.50 ^a |
| | | (0.11) | (67.18) | (70.71) | (3.54) | (44.55) | (26.16) |
| | HS | 75.12 ^c | 2980.67 ^a | 1466.00 ^{ab} | 1514.67 ^a | 2179.67 ^b | 713.67 ^b |
| | | (0.03) | (25.32) | (35.93) | (10.69) | (26.73) | (12.34) |
| | CS | 76.75 ^b | 2634.33 ^b | 1395.00 ^b | 1239.33 ^b | 2092.67 ^b | 697.67 ^b |
| | | (0.09) | (53.59) | (39.51) | (14.57) | (34.02) | (14.50) |
| Waxy corn starch | Native | 73.27 ^a | 3163.00 ^b | 1150.00 ^c | 2013.00 ^b | 1383.00 ^c | 233.00 ^b |
| | | (0.58) | (36.43) | (6.25) | (38.31) | (13.00) | (19.08) |
| | HS | 73.77 ^a | 4827.33 ^a | 2068.33 ^a | 2759.00 ^a | 2657.00 ^a | 588.67 ^a |
| | | (0.47) | (29.77) | (23.18) | (27.87) | (21.93) | (44.79) |
| | CS | 74.32 ^a | 2527.33 ^c | 1619.67 ^b | 907.67 ^c | 1873.67 ^b | 254.00 ^b |
| | | (0.06) | (43.66) | (36.09) | (80.83) | (47.35) | (11.36) |
| Normal rice starch | Native | 71.50 ^a | 2403.50 ^a | 1280.00 ^a | 1123.50 ^a | 2264.50 ^a | 984.50 ^a |
| | | (0.40) | (2.50) | (28.00) | (25.50) | (17.50) | (10.50) |
| | HS | 68.93 ^b | 1202.50 ^c | 776.00 ^c | 426.50 ^c | 1039.50 ^c | 263.50 ^c |
| | | (0.33) | (18.20) | (8.00) | (10.50) | (5.50) | (2.50) |
| | CS | 71.90 ^a | 1872.50 ^b | 1086.50 ^b | 786.00 ^b | 1480.00 ^b | 393.50 ^b |
| | | (0.00) | (1.50) | (18.50) | (17.00) | (16.00) | (2.50) |
| Waxy rice starch | Native | 69.50 ^b | 2244.50 ^c | 1005.50 ^c | 1239.00 ^b | 1386.50 ^c | 381.00 ^a |
| | | (0.05) | (12.50) | (1.50) | (14.00) | (4.50) | (3.00) |
| | HS | 71.80 ^a | 3500.50 ^a | 1958.00 ^a | 1542.50 ^a | 2226.00 ^a | 268.00 ^b |
| | | (0.05) | (43.50) | (0.00) | (43.50) | (1.00) | (1.00) |
| | CS | 71.95 ^a | 3159.50 ^b | 1917.00 ^b | 1242.50 ^b | 2034.50 ^b | 117.50 ^c |
| | | (0.00) | (54.50) | (11.00) | (43.50) | (25.50) | (14.50) |

¹Mean value of 2-3 replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within columns are not significantly different at $p < 0.05$.

²The numbers in parentheses indicate the standard deviations.

(가) 아밀로오스 및 환원 말단기 함량

생전분 및 광화학 변성 전분들의 아밀로오스 및 환원 말단기 함량을 Table 2-7에 나타내었다. 옥수수전분과 멥쌀전분의 아밀로오스 함량은 광화학 변성 처리에 대해 유의적인 변화를 보이지 않았다. 환원 말단기 함량에 있어 광화학 변성 처리는 옥수수전분에 유의적인 영향을 미치지 않은 반면, 멥쌀전분은 CS 조건에서 유의적인 감소가 관찰되었다(Table 2-7). 찰옥수수전분과 찹쌀전분의 아밀로오스 함량은 광화학 변성 처리에 의해 생전분에 비해 모두 감소하는 경향을 보였으며, 특히 CS 조건에서 유의적인 감소를 나타내었다. 환원 말단기 함량에 있어 CS 조건으로 변성된 찰옥수수전분에서만 유의적인 감소를 나타내었으나, 찹쌀전분은 모든 변성조건에서 유의적으로 감소하였다(Table 2-7). 한편 아밀로오스함량은 전분의 페이스팅, 노화, 팽윤 등의 기능적, 물리화학적 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Blazek & Copeland, 2008; Tester & Morrison, 1990).

(나) 형태학적 특성

생전분 및 광화학 변성 전분들의 형태학적 특성을 Fig. 2-27에 나타내었다. 옥수수전분과 찰옥수수전분은 둥글고 다각형의 불규칙한 모양을 나타내었으며, 표면은 매끄럽고 다양한 정도로 분포되어 있는 surface pore들이 관찰되었다(Fig. 2-27A & B; Lin et al., 2005). 또한 멥쌀전분과 찹쌀전분은 날카로운 경계면을 가지는 다각형의 불규칙한 입자 형태를 나타내었다(Fig. 2-27C & D; Li et al., 2018). 그러나 광화학 변성 처리된 전분들은 생전분의 것들과 다르지 않아 침수형 UVC 조사는 전분입자의 구조에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

(다) X선 회절패턴 및 상대적 결정화도

생전분과 광화학 변성 전분들의 X선 회절패턴과 상대적 결정화도를 각각 Fig. 2-28와 Table 2-7에 제시하였다. X선 회절패턴은 모든 전분들이 공통적으로 15° , 17° , 23° 부근에서 피크가 관찰되어 곡류전분에서 일반적으로 나타나는 전형적인 A형 결정구조(Cheetham, & Tao, 1998)로 나타내었다(Fig. 2-28). 상대적 결정화도는 광화학 변성 처리에 의해 옥수수전분에서 유의적으로 증가하였으나, 찰옥수수전분은 HS 조건에서 유의적인 증가가 관찰되었다(Table 2-7). 반면, 멥쌀전분과 찹쌀전분에서는 광화학 변성 처리에 의한 상대적 결정화도의 유의적인 변화가 관찰되지 않았다(Table 2-7). 전분의 결정화도는 주로 아밀로펙틴에 의한 체계적인 구조의 형성에 의하며, 주로 무정형 영역에 존재하는 것으로 알려진 아밀로오스는 상대적 결정화도를 감소시키는 것으로 알려져 있다(Leonel et al., 2016; Singh et al., 2003). 자외선조사는 전분의 결정영역의 무정형 층에 작용하여 아밀로펙틴의 단쇄 형성을 유도하여 결정영역을 감소시켜 결정화도를 감소시킨다고 보고되었다(El-Sheikh, 2016). 그러나 본 연구에서 관찰된 결과에 의하면 침수형 UVC 조사에 의한 광화학 변성은 아밀로펙틴 집합체(cluster)에 새로운 결합을 유도하여 전분의 결정화도를 증가시키는 것으로 생각된다.

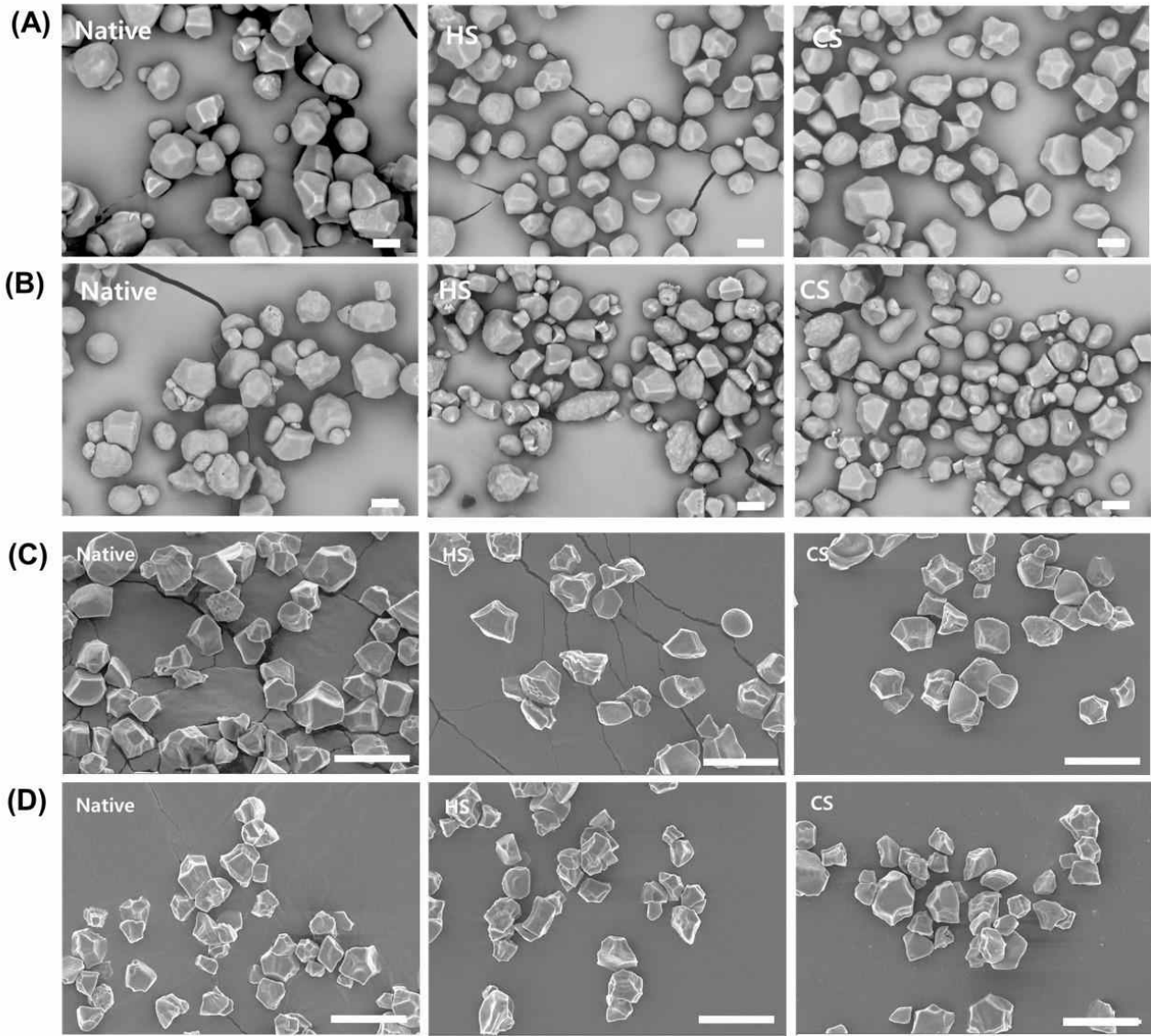


Fig. 2-27. SEM images of normal (A & C) and waxy (B & D) starches from corn (A & B) and rice (C & D), subjected to photochemical modification using a submerged UVC irradiation system (scale bar=10 μm). Corn and rice starches are viewed at 1,000 \times and 5,000 \times magnifications, respectively.

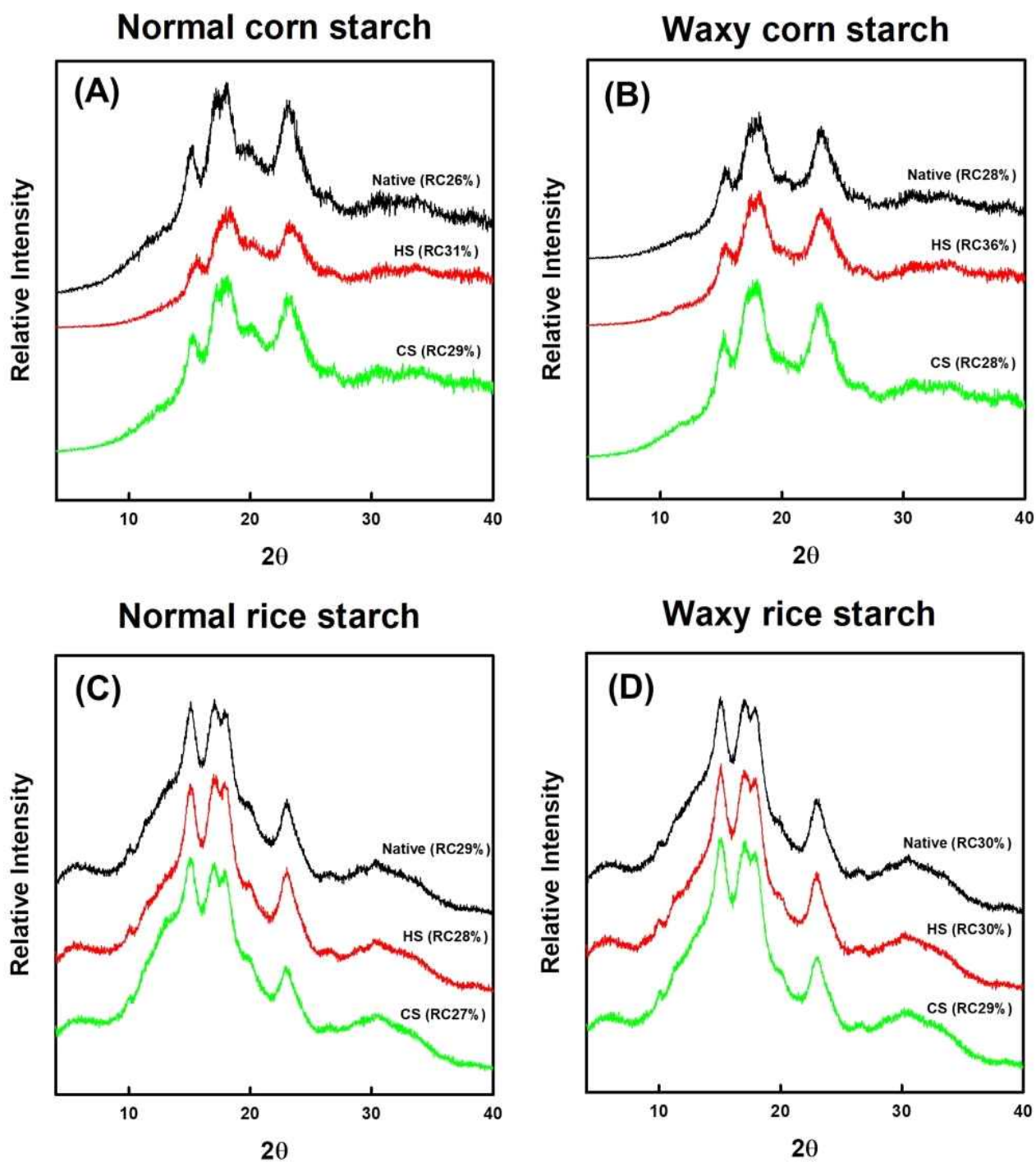


Fig. 2-28. XRD patterns and relative crystallinities (in parentheses) of normal (A & C) and waxy (B & D) starches from corn (A & B) and rice (C & D), subjected to photochemical modification using a submerged UVC irradiation system.

(라) 전분 구조 분석

생전분 및 광화학 변성 전분들의 분자구조는 Fig. 2-29에, 이들의 아밀로펙틴 분지사슬 분포는 Fig. 2-30과 Table 2-7에 나타내었다. 옥수수전분은 광화학 변성 처리에 의해 분자구조가 변화되었으며, 특히 CS 조건에서 처리된 것들은 생전분에 비해 큰 전분분자들이 소폭 생성되었다(Fig. 2-29A). 아밀로펙틴 분지사슬 분포에 있어서 유의적인 변화가 나타나지는 않았지만 아밀로펙틴 분지 비율의 평균값을 고려할 때, HS 조건에서 B2 분지가 감소하고, B3와 B4 분지들이 증가하는 경향을, CS 조건에서 B2 분지가 증가하고, B3와 B4 분지들이 감소하는 경향을 나타내었다(Table 2-7). 멥쌀전분은 광화학 변성 처리에 의해 전분분자의 분해가 나타났다(Fig. 2-29C). 아밀로펙틴 분지사슬 분포에 있어 B2 분지가 증가하는 경향을, B3와 B4 분지들이 감소하는 경향을 보였으며, 특히 HS 조건은 B2 분지가 유의적으로 증가하고, B4 분지가 유의적으로 감소하였다(Table 2-7). 찰옥수수전분은 광화학 변성 처리에 의해 생전분에 비해 큰 전분분자들이 생성된 것으로 보인다(Fig. 2-29B). 아밀로펙틴 분지사슬 분포에 있어 HS 조건은 B2 분지가 유의적으로 감소한 반면, B3와 B4 분지들은 증가하는 경향을 나타냈고, CS 조건에서는 B2 분지가 유의적으로 증가한 반면, B3와 B4 분지들이 유의적으로 감소하였다(Table 2-7). 찹쌀전분은 광화학 변성 처리에 의해 전분분자들에 있어 분해가 나타난 것으로 판단된다(Fig. 2-29D). 아밀로펙틴 분지사슬 분포에 있어 HS 조건에서 B2 분지가 유의적으로 감소한 반면, B3 분지는 유의적으로 증가하는 경향을 나타냈고, CS 조건에서 B2 분지가 유의적으로 증가한 반면, B3 분지는 감소하는 경향을, B4 분지는 유의적인 감소를 나타냈다(Table 2-7). 이상의 결과에 의하면, 광화학 변성 처리는 전분의 결정영역 내 무정형 층에 분포하는 분지점에 작용하여 산화적 가수분해(oxidative depolymerization)를 일으킬 수 있으며, 환원 말단기 함량의 감소를 고려할 때 전분분자들 사이의 형성된 자유라디칼(free radical) 사이의 공유적 가교결합(covalently cross-linking)이 발생하는 것으로 생각된다. 가교결합은 분지사슬간 직접적으로 발생할 수 있으며, 또한 가수분해에 의해 잘라진 분자가 새롭게 결합하여 나타날 수도 있을 것으로 판단된다. HS 조건은 공유적 가교결합이, CS 조건은 산화적 가수분해가 더 우세하게 나타나는 것으로 생각된다.

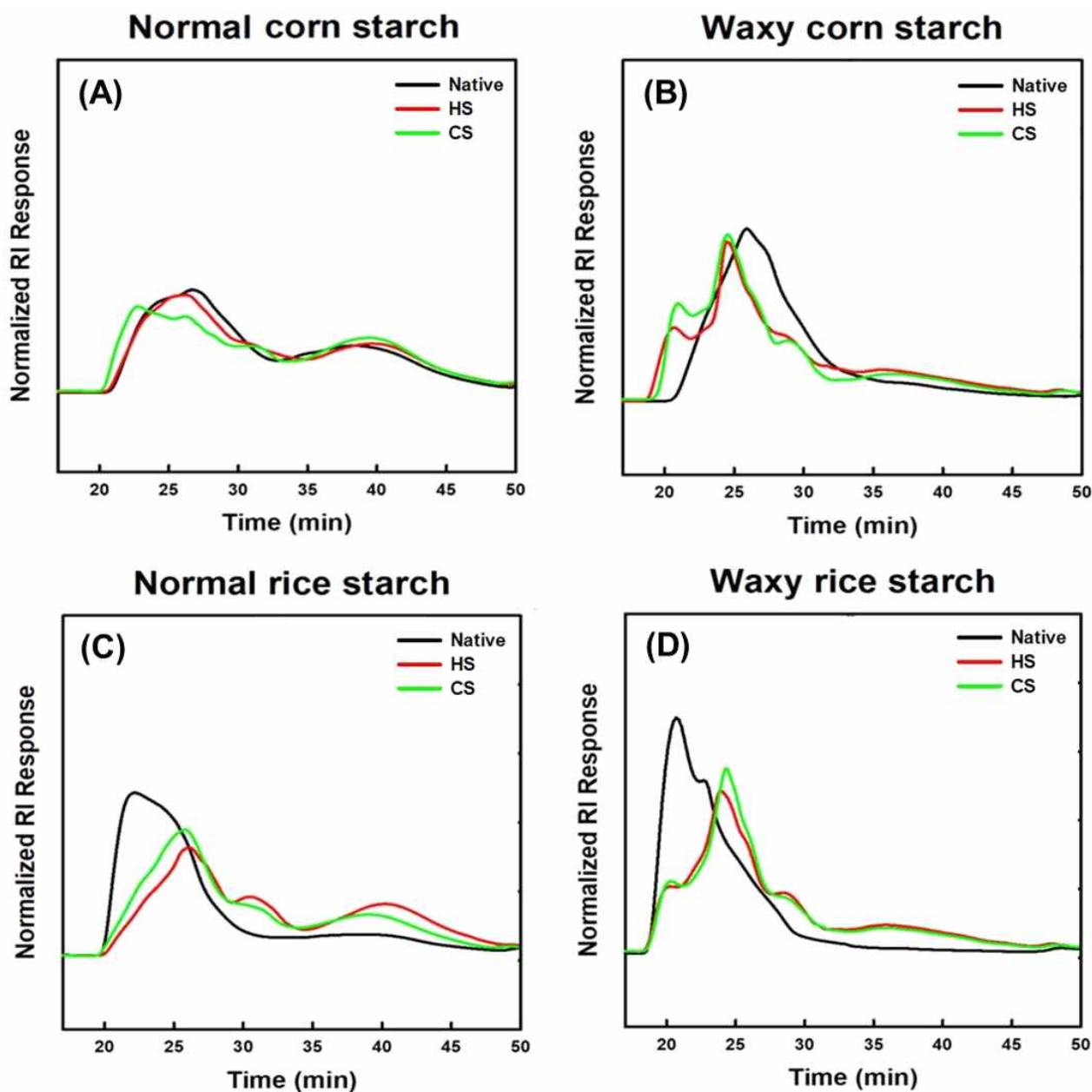


Fig. 2-29. HPSEC chromatograms of normal (A & C) and waxy (B & D) starches from corn (A & B) and rice (C & D), subjected to photochemical modification using a submerged UVC irradiation system.

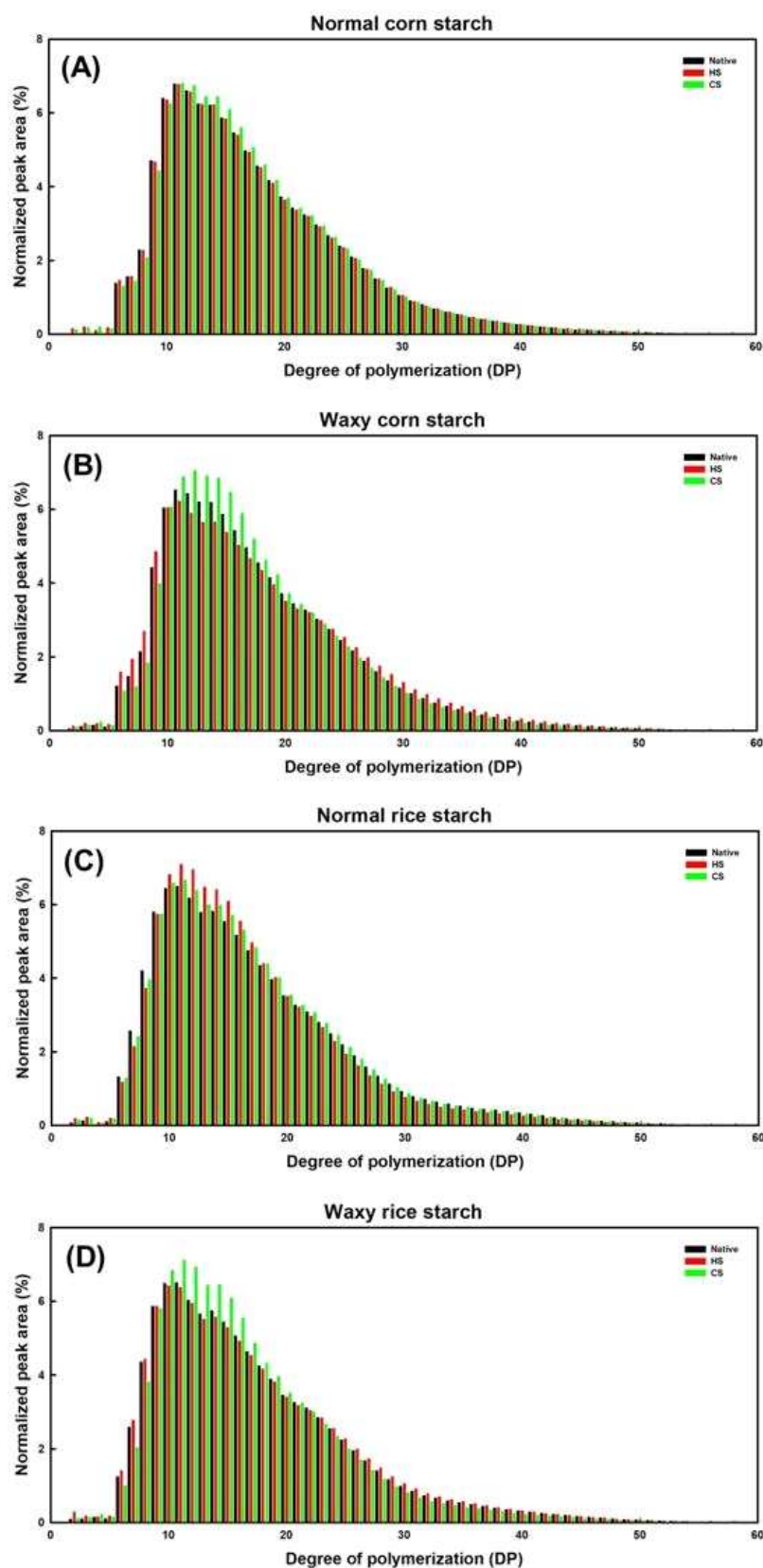


Fig. 2-30. Amylopectin branch-chain distribution of normal(A & C) and waxy (B & D) starches from corn (A & B) and rice (C & D), subjected to photochemical modification using a submerged UVC irradiation system.

(마) 용해도 및 팽윤력

생전분과 광화학 변성 전분들의 용해도와 팽윤력은 Table 2-7에 나타내었다. 옥수수전분은 광화학 변성 처리에 의해 용해도가 유의적으로 증가하였으며, 특히 HS 조건에서 높은 증가가 관찰되었다. 그러나 팽윤력은 HS 조건에 의한 것만 유의적인 증가를 나타내었다(Table 2-7). 멍쌀전분은 광화학 변성 처리에 의해 용해도가 유의적으로 증가하였으며, 특히 HS 조건에서 높은 증가를 보였다. 그러나 팽윤력은 HS 조건에서만 유의적으로 증가하였다(Table 2-7). 찰옥수수전분은 광화학 변성 처리에 의해 용해도가 유의적으로 증가하였으며, 특히 CS 조건의 것이 가장 높은 수준을 나타내었고, 팽윤력에서는 유의적인 효과를 나타나지 않았다(Table 2-7). 찹쌀전분은 광화학 변성 처리에 의해 용해도와 팽윤력이 모두 유의적으로 감소하였다(Table 2-7). 전분은 과잉의 물에서 가열될 때 수소결합의 파괴로 인해 결정구조가 붕괴되어 팽윤 및 용해도의 증가가 발생되고(Andrabi et al., 2016; Jing et al., 2012), 또한 전분 과립으로부터 아밀로오스 침출이 시작된다(Tester & Morrison, 1990). 전분의 용해도와 팽윤력은 전분을 구성하는 아밀로오스와 아밀로펙틴의 비율(Huang et al., 2015; Schirmer et al., 2013; Singh et al., 2003)과 무정형 및 결정형 영역에서의 물 분자와 전분사슬 사이의 상호작용의 비율에 영향을 받는다(Ratnayake et al., 2002; Wani et al., 2010). 아밀로펙틴이 전분입자의 팽윤에 기여하는 반면, 아밀로오스는 팽윤을 억제시키는 것으로 알려져 있어(Tester & Morrison, 1990), 옥수수전분은 찹쌀전분보다 아밀로오스 함량이 높고 아밀로펙틴 함량이 낮아 팽윤력이 비교적 낮았다. 한편 찹쌀전분을 제외한 용해도의 증가는 자외선조사 처리된 전분이 대조군(생전분)보다 용해도가 증가하였다고 보고한 Fiedorowicz et al. (1999)와 Hornung et al. (2016)의 연구결과와 유사하였다. 팽윤력의 증가는 자외선조사에 의해 전분의 수분결합 용량을 증가시키기 때문에 보다 많은 팽윤이 가능한 것으로 생각된다(Fiedorowicz et al., 1999).

(바) 호화특성 및 노화특성

생전분 및 광화학 변성 전분들의 호화특성 및 노화도는 Table 2-7에 나타냈다. 옥수수전분의 호화온도의 범위는 광화학 변성 처리에 의해 66.08-75.59°C에서 67.58-75.91°C로 변화하였으며, 호화최고온도에서 HS 조건의 것(69.76°C)이 유의적인 감소를, CS 조건의 것(70.97°C)이 유의적인 증가를 나타냈다. 멍쌀전분의 호화온도의 범위는 광화학 변성 처리에 의해 56.63-74.36°C에서 56.54-74.35°C로 변화하였으며, CS 조건의 것의 호화개시온도(65.10°C)와 호화최고온도(68.83°C)가 유의적으로 증가하였다. 찰옥수수전분의 호화온도의 범위는 광화학 변성 처리에 의해 66.73-78.61°C에서 67.17-78.49°C로 변화하였으며, 호화개시온도가 HS (67.17°C) 및 CS (67.20°C) 조건들의 것들이 모두 유의적으로 증가하였다. 찹쌀전분의 호화온도의 범위는 광화학 변성 처리에 의해 59.59-74.87°C에서 65.14-77.25°C로 변화하였으며, 모든 호화온도가 유의적으로 증가하였다(Table 2-27). 호화엔탈피는 모든 광화학 변성 처리 전분들에서 유의적인 차이가 나타나지 않았지만, 평균값을 고려할 때 증가하는 경향을 나타내었다(Table 2-7).

호화엔탈피에 대한 용해엔탈피의 백분비율로 나타난 노화도는 옥수수전분에 있어 생전분(49.46%)에 비해 감소하는 경향(HS, 39.32%; CS, 38.66%)을, 멍쌀전분은 생전분(29.33%)에 비해 증가하는 경향(HS, 29.69%; CS, 35.94%)을, 찰옥수수전분은 생전분(41.63%)에 비해 증가하는 경향(HS, 50.51%; CS, 47.31%)을, 찹쌀전분은 생전분(19.58%)에 비해 감소하는 경향(HS, 10.05%;

CS, 10.01%)을 나타내었다(Table 2-27). 전분의 열적 특성은 전분 과립의 결정 부분, 아밀로펙틴의 구조, 아밀로오스와 아밀로펙틴의 비율에 영향을 받을 수 있다(Wang et al., 2010). 호화 온도의 차이는 아밀로오스 함량, 아밀로펙틴 분지사슬의 길이의 차이로 영향으로(Hoover et al., 2010; Jane et al., 1999; Singh et al., 2003), 일반적으로 아밀로오스 함량이 높아지면, 전분의 무정형 영역의 수화가 제한되고, 전분과립의 팽창 및 호화를 억제하여 호화온도가 상승한다(Park et al., 2007). 따라서 전분소재들의 호화온도가 증가한 것은 전분 내 미소결정들의 완전성(crystallite perfection)이 높아진 것으로 판단할 수 있다(Hoover & Sosulski, 1991; Tester & Morrison, 1990). 호화엔탈피의 감소는 아밀로펙틴 이중나선구조의 소실을 의미하며(Huang et al., 2015), 전분의 과립크기(Boggracheva et al., 2006), 결정화도(Krueger et al., 1987) 및 분자구조의 손실도(Cooke & Gidley, 1992) 등에 상관관계를 나타낸다. 전분소재들의 호화엔탈피의 유의적인 차이는 나타나지 않았지만 평균값이 증가하는 경향을 나타내는 것을 고려할 때, 전분과립 내에서 분자의 재배치로 미소결정의 절대량이 증가한 것으로 생각된다(Tester & Morrison, 1990). 충분한 물이 있는 상태에서 전분을 가열하게 되면 전분의 결정성 부분이 무정형으로 바뀌는 호화가 일어나고, 전분호화액을 다시 냉각 저장하게 되면 노화가 진행된다(Biliaderis, 2009). 전분의 노화는 아밀로오스와 아밀로펙틴 함량의 차이에 따른 것으로, 옥수수 전분이 쌀전분 보다 아밀로오스 함량이 높고, 아밀로펙틴 함량이 낮기 때문에 노화도의 차이가 나타났다. 그러나 자외선조사는 전분 내 분자를 잘라 노화도를 감소시킬 수 있으며, 아밀로오스 함량이 적을 경우 아밀로펙틴의 분자 간 결합이 더욱 많이 발생하여 노화도를 증가시킬 수 있다.

(사) 페이스팅 점도 특성

모든 전분 소재들의 페이스팅 점도 특성은 Fig. 2-31과 Table 2-7에 나타내었다. 페이스팅 온도에 있어, 옥수수전분은 생전분(80.78°C)에 비해 HS 조건의 것(75.12°C)과 CS 조건의 것(76.75°C)이 모두 유의적으로 감소하였고, 멍쌀전분은 생전분(71.50°C)에 비해 HS 조건의 것(68.93°C)만 유의적으로 감소하였으며, 찰옥수수전분은 생전분(73.27°C)에 비해 처리군들이 유의적인 차이를 보이지 않았고, 찰쌀전분은 생전분(69.50°C)에 비해 HS 조건의 것(71.80°C)과 CS 조건의 것(71.95°C)이 유의적으로 증가하였다(Table 2-27). 페이스팅 점도에 있어, 옥수수전분은 생전분에 비해 처리군들의 최고점도가 증가하고 최저점도가 감소하여 붕괴점도가 증가하였으며, 최종점도가 감소하여 치반점도가 감소하였다(Fig. 2-31A). 멍쌀전분은 생전분에 비해 처리군들의 모든 점도수준이 감소하였으며, HS 조건의 것이 CS 조건의 것보다 감소 정도가 더 컸다(Fig. 2-31C). 찰옥수수전분은 HS 조건의 것이 생전분에 비해 약 2배 정도 높은 페이스팅 점도를 나타낸 반면, CS 조건의 것은 생전분에 비해 최고점도는 감소하고, 최고점도 이후의 페이스팅 점도는 높은 수준을 유지하였다(Fig. 2-31B).

찰쌀전분은 생전분에 비해 처리군들의 모든 점도수준이 증가하였으며 그 경향이 HS 조건의 것이 CS 조건의 것보다 컸다(Fig. 2-31D). 전분의 페이스팅 점도 특성은 전분입자의 크기, rigidity, 아밀로오스-아밀로펙틴의 비율, 팽윤력 등에 영향을 받으며(Huang et al., 2015; Srichuwong et al., 2005), 이외에 팽윤된 입자 사이의 마찰, 아밀로오스 침출, 전분의 결정성과 사슬길이 등에 영향을 받는다(Chung et al., 2008; Hoover & Sosulski, 1991; Jane et al., 1999; Ratnayake et al., 2001; Tester & Morrison, 1990). 최고점도는 전분의 팽윤과 rigidity가 균형점

에서 나타나며, 최저점도는 최고점도 이후 팽윤된 입자가 붕괴되면서 점도가 감소되며, 최종점도는 최저점도 이후 아밀로오스의 재응집에 의해 점도가 증가(Blazek & Copeland, 2008)되고, 붕괴점도는 전단에 대한 저항성을, 치반점도는 노화 및 겔화의 척도이다(Andrabi et al., 2016).

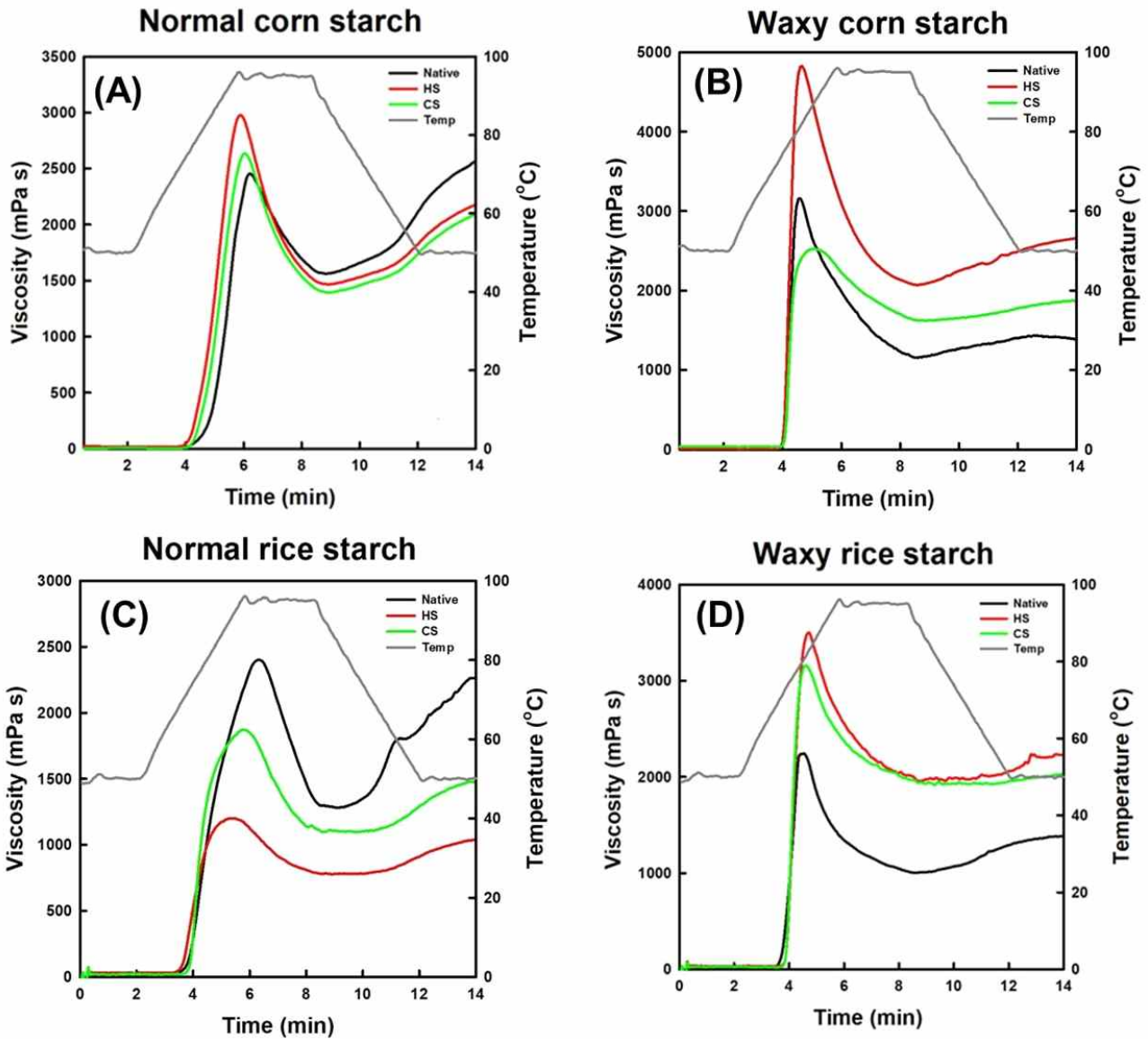


Fig. 2-31. Pasting viscosity profiles of normal (A & C) and waxy (B & D) starches from corn (A & B) and rice (C & D), subjected to photochemical modification using a submerged UVC irradiation system.

(아) 내산성, 내열성과 내전단성

자외선조사 변성전분들은 50도와 30도에서 생전분과 비교하여 각각 산, 열, 전단 처리하여 전분의 점도변화율을 측정하였다(Fig. 2-32). 옥수수전분의 내산성은 HS 50도에서 가장 우수하였고, 내열성은 CS에서, 내전단성은 CS 30도에서 가장 우수하였다(Fig. 2-32A). 멥쌀전분의 내산성은 CS에서, 내열성은 CS에서, 내전단성은 CS 30도에서 가장 우수하였다(Fig. 2-32C). 찰옥

수수전분의 내산성은 CS 50도에서, 내열성은 생전분 50도에서, 내전단성은 HS에서 가장 우수하였다(Fig. 2-32B). 찹쌀전분의 내산성은 CS에서, 내열성은 CS 30도에서, 내전단성은 HS 50도와 30도, CS 30도에서 가장 우수하게 나타났다(Fig. 2-32D). 전반적으로 광화학 변성 처리된 전분들은 생전분과 비교하여 내산성, 내열성, 내전단성이 전반적으로 향상된 것으로 생각된다.

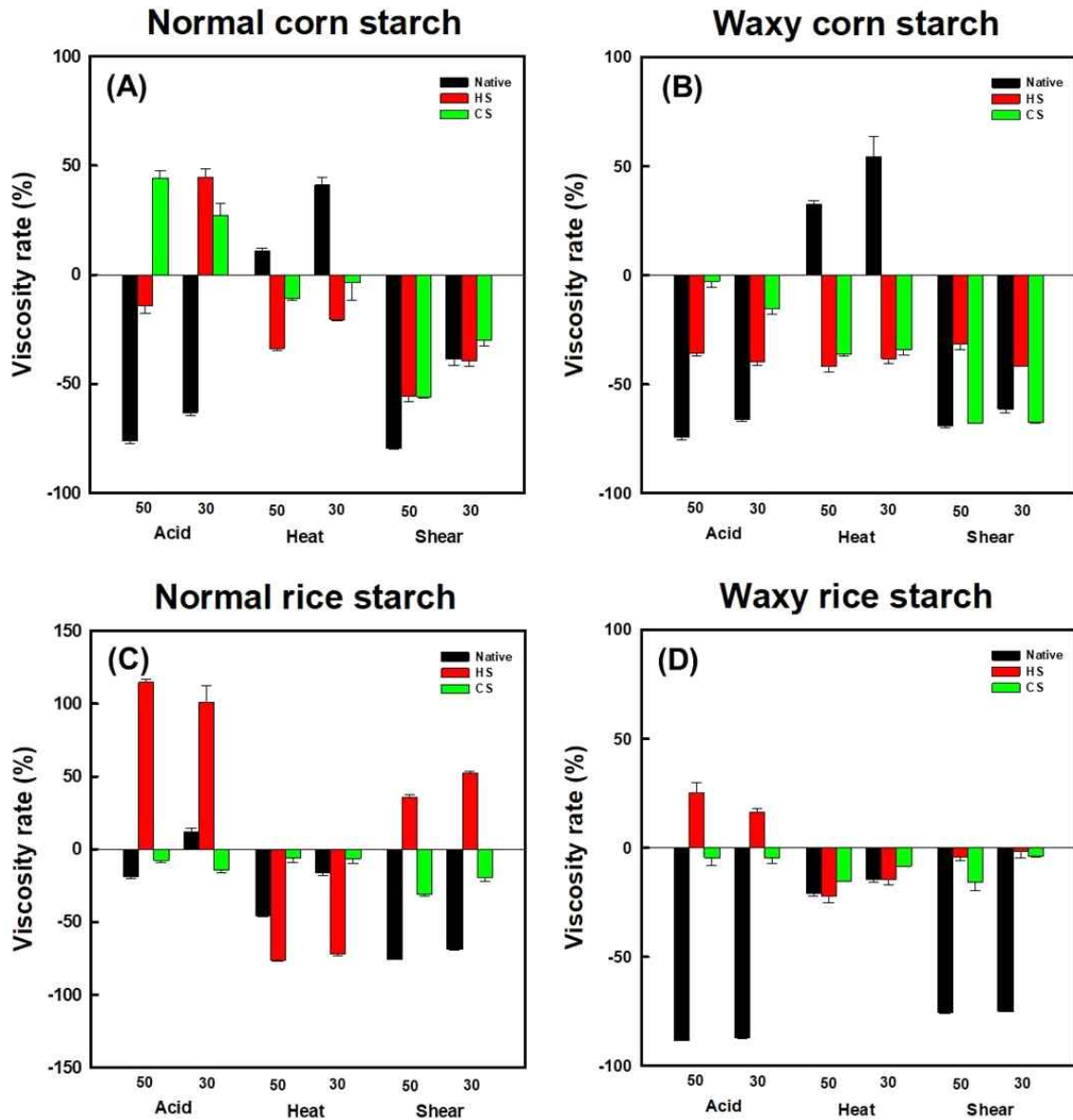


Fig. 2-32. Tolerance properties (acid, heat, and shear) of normal (A & C) and waxy (B & D) starches from corn (A & B) and rice (C & D), subjected to photochemical modification using a submerged UVC irradiation system.

다. 자외선조사처리에 의한 전분분자의 결합방식 변환

NRCS, NRHS, WCCS 및 WCHS에 대한 구조분석을 진행하고자, Hakomori 방법(Hakomori, 1964)에 의해 partially methylated alditol acetate (PMAA) 유도체로 전환한 후 GC-MS 분석하여 다당의 결합양식을 확인하고자 하였다. 결합양식을 확인하는데 사용된 methylation analysis는

결합에 참여하지 않은 당의 노출된 hydroxyl (-OH)기를 methyl (-CH₃)기로 치환한 후, 가수분해 과정을 거쳐 단당으로 가수분해하고 환원 과정을 거쳐 구성당을 개환하고, 결합에 참여하였던 남아있는 hydroxyl (-OH)기를 acetyl (-CH₃CO)기로 치환시켜 유도체하여 GC-MS로 분석하여 결합위치를 확인하는 방법이다.

Table 2-8. Changes in net molar ratios of the deduced glycosidic linkages of starch samples analyzed by methylation analysis

| No. | Glycosyl residue | Deduced glycosidic linkage | Net molar ratios (mole%) ¹⁾ | | | |
|-----|------------------|----------------------------|--|-------|------|------|
| | | | NRCS | NRHS | WCCS | WCHS |
| 1 | Glucose | Terminal | 2.01 ²⁾ | 1.4 | 1.3 | 2.8 |
| 2 | | 4- | -10.0 ³⁾ | -13.9 | -8.6 | -1.1 |
| 3 | | 3,4- | 4.0 | 8.7 | 3.3 | |
| 4 | | 4,6- | 1.5 | 1.7 | 1.7 | 0.9 |
| 5 | | 2,3,4- | 0.3 | 0.4 | 0.6 | 0.2 |
| 6 | | 3,4,6- | 2.3 | 2.0 | 2.1 | |
| 7 | | 2,4,6- | 0.2 | | 0.2 | |

Methylation of the starch samples was carried out according to Hakomori method (1964) as described in Materials and Methods.

¹⁾Calculated from the peak area and the molecular response factors of each partially methylated alditol acetate in GC.

²⁾The positive value means the percentage of newly formed sugar linkage.

³⁾The negative value means the percentage of sugar linkage that disappeared during treatment.

대조군 생뿔쌀 전분 NRN과 찰옥수수 전분 WCN 시료에서는 총 6 종의 당쇄 결합이 확인되었으며, NRCS와 WCCS에서는 7종의 당쇄결합이, NRHS 및 WCHS는 각각 6종, 4종의 당쇄결합 양식이 확인되었다(Table 2-8 및 Fig. 2-33). 본 실험에서는 가교 결합 처리 후, 새롭게 형성된 당쇄 결합을 용이하게 확인하기 위해, Table 2-8에 나타난 바와 같이 net molar ratio로 결합양식을 표현하였으며, 따라서 양의 수치는 새롭게 형성된 당쇄의 함량을, 음의 값은 가교 결합 처리후, 감소된 당쇄의 함량을 의미하게 된다. 일반적으로 생뿔쌀 전분은 대체로 아밀로스 20%, 아밀로펙틴 80%로 구성되어 있으며, 아밀로스의 경우 α -1,4 결합의 glucose가 linear한 형태로 이루어져 있으며, 아밀로펙틴의 경우 α -1,4 결합의 glucose로 연결된 주쇄에 α -1,6 결합으로 분지된 형태로 이루어져 있다고 알려져 있다.

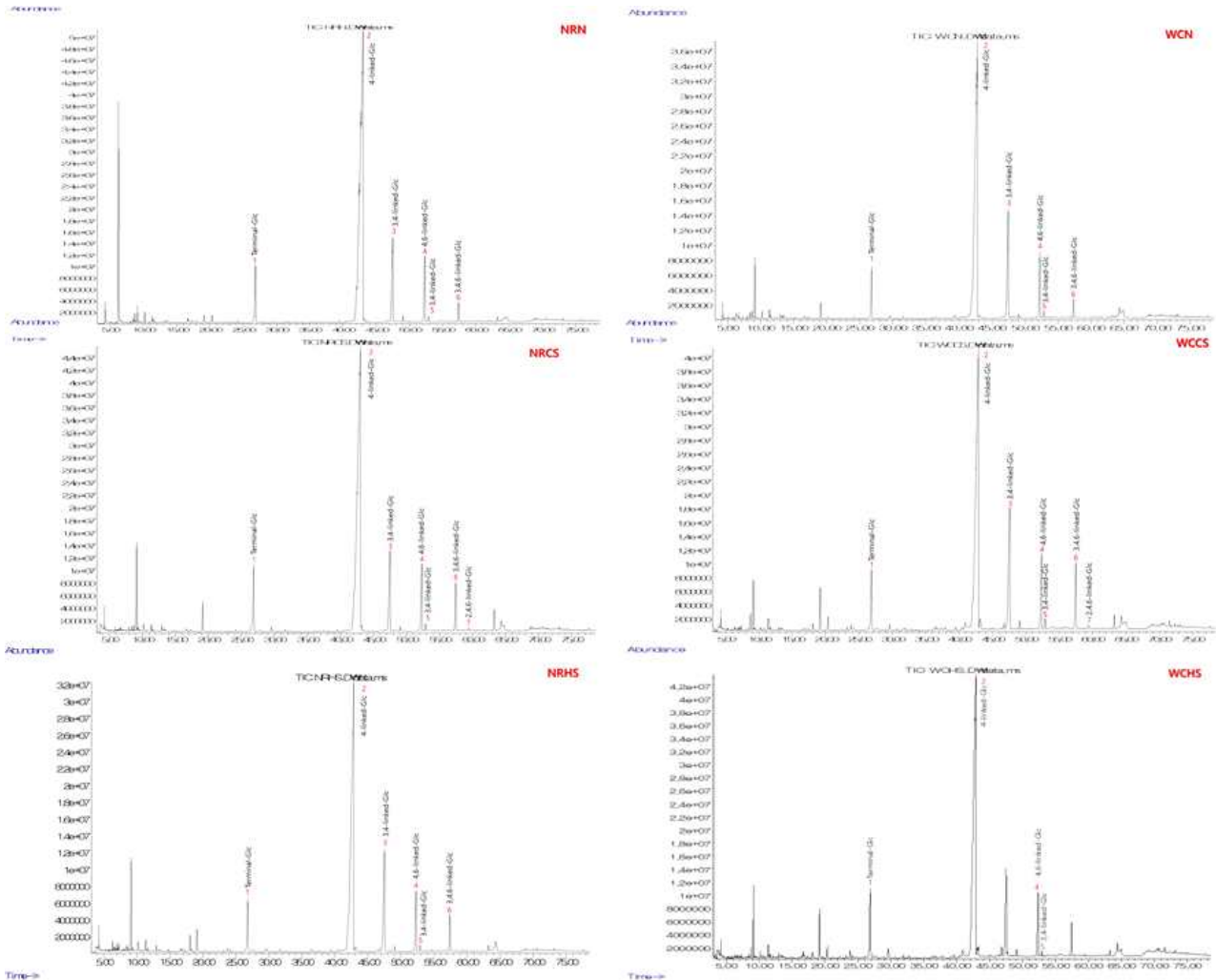


Fig. 2-33. Total ion chromatograms on GC-MS of partially methylated alditol acetates of NRN, NRCS, NRHS, WCN, WCCS and WCHS.

대조군 생뭍쌀 전분 NRN으로부터 가교결합 처리된 전분시료의 경우, NRCS 시료에서는 대조군 NRN 시료보다 전분의 주요 결합양식인 4-linked Glcp는 10.0% 감소하였으나, 3,4-linked Glcp 4.0%, 4,6-linked Glcp 1.5%, 2,3,4-linked Glcp 0.3%, 3,4,6-linked Glcp 2.3%, 및 2,4,6-linked Glcp 0.2%로 새로운 결합양식이 증가하였다. 반면 NRHS의 경우도 NRCS와 마찬가지로 4-linked Glcp는 13.9% 감소하였으나, 3,4-linked Glcp, 4,6-linked Glcp, 2,3,4-linked Glcp, 및 3,4,6-linked Glcp가 각각 8.7%, 1.7%, 0.4%, 2.0% 증가하였다. 또한, NRCS 시료에서는 검출된 2,4,6-linked Glcp가 NRHS에서는 검출되지 않았다(Table 2-8, Fig. 2-33 및 Fig. 2-34). 이러한 결과는 α -1,4 결합으로 연결된 주쇄에서 가교결합 처리에 의해 새로운 당쇄 결합이 형성되고, 그 위치는 C2, C3, C6에서 분자간(inter-molecular) 가교결합 또는 분자내(intra-molecular) 결합이 형성되었음을 강력히 시사하였다. 또한 2,3,4-linked Glcp, 3,4,6-linked Glcp 및 2,4,6-linked Glcp 결합이 증가된 결과로부터 전분 분자 중 특정 한 포도당에서는 각각 (C2, C3), (C3, C6), (C2, C6) 위치에서 두 방향으로 새로운 결합이 생겼음을 확인할 수 있었다.

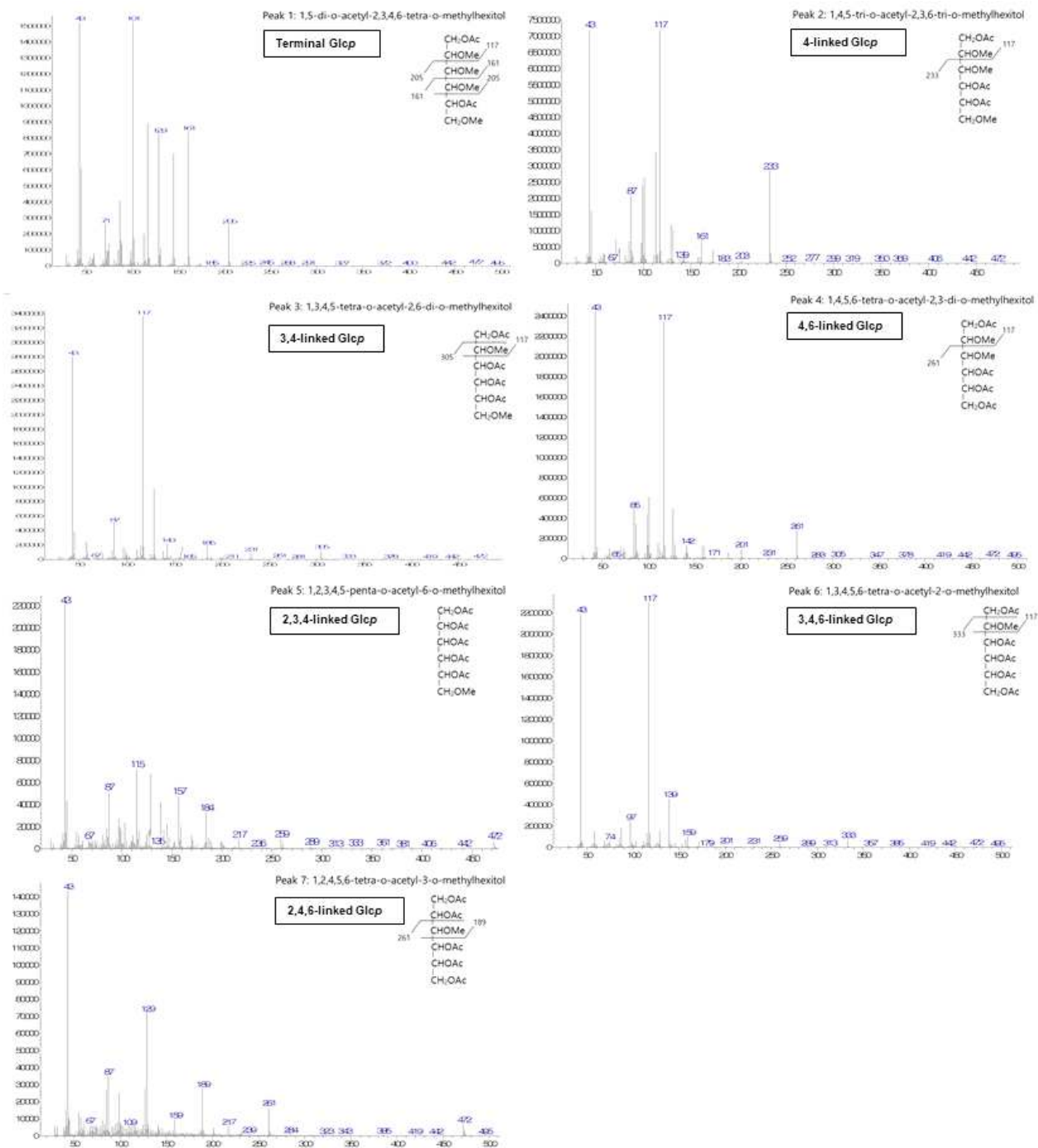
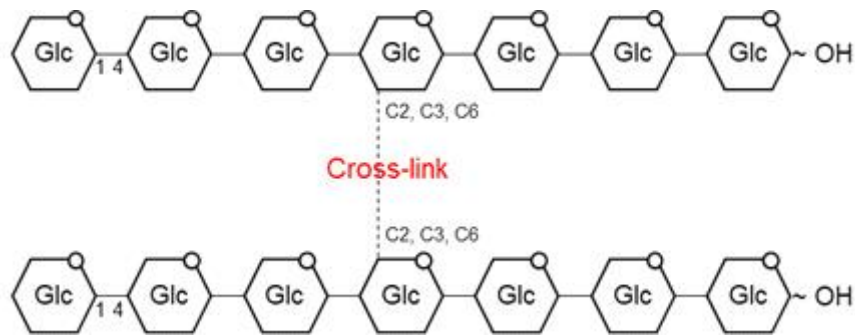


Fig. 2-34. GC-MS fragment ion patterns of characteristic linkages of NRN, NRCS, NRHS, WCN, WCCS and WCHS.

찰옥수수 전분은 아밀로펙틴이 99%로 구성되어 있다고 알려져 있는데 아밀로펙틴은 α -1,4 결합의 glucose로 연결된 주쇄에 α -1,6 결합으로 뻗어져 나간 분지구조로 이루어져 있다. 대조군 찰옥수수 전분 WCN으로부터 가교 결합 처리된 WCCS 및 WCHS의 경우, WCCS 시료에서는 대조군 WCN 시료보다 전분의 주요 결합양식인 4-linked Glcp는 8.6% 감소하였으나, 3,4-linked Glcp, 4,6-linked Glcp, 2,3,4-linked Glcp, 및 3,4,6-linked Glcp, 2,4,6-linked Glcp가 각각 3.3%, 1.7%, 0.6%, 2.1%, 0.2%로 새로운 결합양식이 증가함으로써 쌀전분 처리구와 비슷한 양상의 신규 결합의 증가를 보였다. 반면, WCHS의 경우에도 4-linked Glcp가 감소하였으나 그 감소율은 1.1%로 미미하였으며, 4,6-linked Glcp 및 2,3,4-linked Glcp만이 소량 증가하였다. (Table 2-8, Fig. 2-33 및 Fig. 2-34). 위 결과를 종합하였을 때, NRCS, NRHS, WCCS 및 WCHS 시료의 구조 특성을 다음과 같이 도식화할 수 있다(Scheme). 즉 각 전분을 가교결합 처리할 경우, α -1,4 결합으로 연결된 glucose로 구성된 주쇄 사이에서 glucose 분자의 C2, C3, C6을 통해 cross-link가 새롭게 형성되어 분자의 크기 및 특성의 변화를 유도했을 것이라고 추정되었다.



Scheme. A possible structure of NRCS, NRHS, WCCS and WCHS.

1-3. 요약 및 결론

○ 본 연구의 실험결과에 의하면, 어떠한 화학물질의 사용 없이 침수형 자외선조사에 의한 광화학 변성 처리에 의해 옥수수전분의 물리화학적 특성이 변화될 수 있었으며, 전분 특성에 대한 광화학 변성 처리의 영향은 침수형 자외선조사 처리조건에 따라 달라졌다. 또한 침수형 자외선조사에 의한 광화학 변성 처리는 전분의 물리화학적 특성과 구조적 특성을 유의적인 변화시키는 것을 고려할 때, 자외선조사는 자유라디칼을 형성하여 전분의 결정영역 내에 무정형 층에 있는 분지점에 작용하여 산화반응에 의해 가수분해를 일으키고, 또한 전분 내에서 라디칼에 의한 공유결합으로 가교결합을 형성하는 것으로 생각된다. 가교결합은 전분 분자 내 분자사슬 간에 직접적으로 발생할 수 있으며, 잘라진 분자가 새롭게 결합하여 나타날 수 있다. 현재까지 HS 조건은 가교결합이, CS 조건은 가수분해가 더 우세하게 나타나는 것으로 분석되었다. 또한 광화학 변성 처리된 전분은 생전분보다 내산성, 내열성과 내전단성이 전반적으로 우수한 것으로 나타나 상업적 활용성이 클 것으로 판단된다. 따라서 침수형 자외선조사에 의한 전분의 광화학 변성 처리는 전분의 물리화학적 특성을 변화시키는 비화학적 공정이었으며, 이 공정은 식품 및 전분산업에 즉각적으로 활용가능할 것으로 기대된다.

2. 용매치환 가압처리를 이용한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발

2-1. 연구방법

가. 실험 재료

쌀은 Boramchan rice (Harvested at 2017, Gimpo-si Gochon, Gyeonggi-do)를 실험에 사용하였다.

나. 알칼리 침지법을 이용한 쌀 전분 추출방법

쌀 전분 추출은 다음의 논문방법을 일부 변형하여 제조하였다. 먼저 쌀 1 kg을 물에 불린 뒤 믹서기를 이용하여 분쇄하였다. 쌀 슬러리를 3L 비커에 옮겨준 후 0.2% NaOH 2L에서 18시간 동안 침지하였다. 침전이 끝나면 상등액은 제거하였고 다시 0.2% NaOH 2L를 첨가하는 과정을 3회 반복하였다. 알칼리 처리가 끝나면 침전물의 pH가 6.5가 될 때까지 1 M의 HCl로 중화하였다. 그런 다음 증류수를 이용해 3회 세척 후 원심분리(3000 rpm, 5 min)하였고 이들을 증류수에 다시 재현탁 시킨 뒤 40°C 건조기에서 24시간 동안 통풍건조 하였다. 건조 후 100 mesh체를 이용해 Native Rice Starch (NRS)를 제조하였다.

다. 초고압을 이용한 무정형 입자 쌀 전분 제조방법

무정형 전분의 제조는 이전의 방법을 이용하여 제조하였다. 쌀 전분과 물을 30% (w/w)로 혼합하여 현탁액을 제조하였다. 이들을 초고압 파우치에 넣고 밀봉한 다음 초고압기(C.I.P Precess controller, Ilshin Autoclave, Daejeon, Korea)를 이용해 550MPa에서 30분 동안 처리하였다. 반응이 끝난 뒤 과량의 무수에탄올을 이용하여 수세하였다. 수세과정은 처리된 샘플과 에탄올을 섞고 3000 rpm, 5분간 원심분리 한 뒤 상등액을 버렸으며 이를 3회 반복하였다. 마지막에 얻어진 침전물은 상온에서 하루 동안 통풍건조 하였다. 건조가 끝난 뒤 100mesh 체를 이용해 Pressure-amorphous granular rice starch (P-AGRS)를 제조하였다.

라. 에탄올-열처리를 이용한 무정형 입자 쌀 전분 제조방법

(1) 에탄올-열처리를 이용한 무정형 입자 쌀 전분 제조 조건 최적화

최적 조건 확립을 위한 예비실험으로 열처리 시간과 온도, 에탄올 농도, 전분 현탁액 농도에 변수를 주어 Ethanol-amorphous granular rice starch (E-AGRS) 제조 실험을 진행하였다. 열처리의 시간 및 온도의 영향을 보기 위해서 10~90% (v/v) 의 에탄올 수용액에 전분을 첨가하여 10% (w/w)의 전분 현탁액을 만든 뒤 80°C or 90°C 10분 or 20분 가열처리 하였다. 80°C 에서는 알맞은 E-AGRS 제조 조건을 찾을 수 없었고, 90°C에서는 55% 에탄올 수용액 처리하였을 때

10분, 20분 모두 복굴절성이 사라지고 입자 형태를 유지하는 것을 관찰 하였다. E-AGRS 제조 시 전분 현탁액 농도의 영향을 보기 위해서 55% (v/v) 에탄올 수용액을 전분에 첨가하여 전분 현탁액의 농도를 10% (w/w), 18% (w/w), 24% (w/w), 30% (w/w), 35% (w/w), 39% (w/w) 만든 뒤 90℃에서 10분간 가열해주었고 39% (w/w) 를 제외한 모든 농도에서 복굴절성은 소실되고 입자 형태를 유지하고 있는 것을 확인하였다. 전분 현탁액의 겉보기 점도와 가열 직후 슬러리 상태를 관찰한 결과, 유동성 및 용매 사용량을 보아 산업현장에서 생산하기 적합한 조건으로 18% (w/w), 90℃, 10분으로 설정, E-AGRS를 제조하였다.

Table 2-9. Optimize the manufacturing conditions of amorphous rice starch according to time

| 10% (w/w) starch, 90℃, 10 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ethanol concentration | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 55% | 60% | 70% | 80% | 90% |
| Birefringence | X | X | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Granular integrity | X | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 10% (w/w) starch, 90℃, 20 min | | | | | | | | | | |
| Ethanol concentration | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 55% | 60% | 70% | 80% | 90% |
| Birefringence | X | X | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Granular integrity | X | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

Table 2-10. Optimize the manufacturing conditions of amorphous rice starch according to temperature

| 10% (w/w) starch, 80℃, 10 min | | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Ethanol concentration | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 55% | 60% | 70% | 80% | 90% |
| Birefringence | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Granular integrity | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 10% (w/w) starch, 90℃, 10 min | | | | | | | | | | |
| Ethanol concentration | 10% | 20% | 30% | 40% | 50% | 55% | 60% | 70% | 80% | 90% |
| Birefringence | X | X | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Granular integrity | X | X | X | X | X | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

Table 2-11. Optimize the manufacturing conditions of amorphous rice starch according to starch concentration

| Starch suspension concentration | 10% (w/w) | 18% (w/w) | 24% (w/w) | 30% (w/w) | 35% (w/w) | 39% (w/w) |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Birefringence | X | X | X | X | X | ○ |
| Granular integrity | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

Table 2-12. Appearance viscosity of an amorphous particle rice starch according to starch concentration

| Starch suspension concentration | 10% (w/w) | 18% (w/w) | 24% (w/w) |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Viscosity (cP) | 91.3±0.6 | 225.3±2 | 622.3±2.5 |

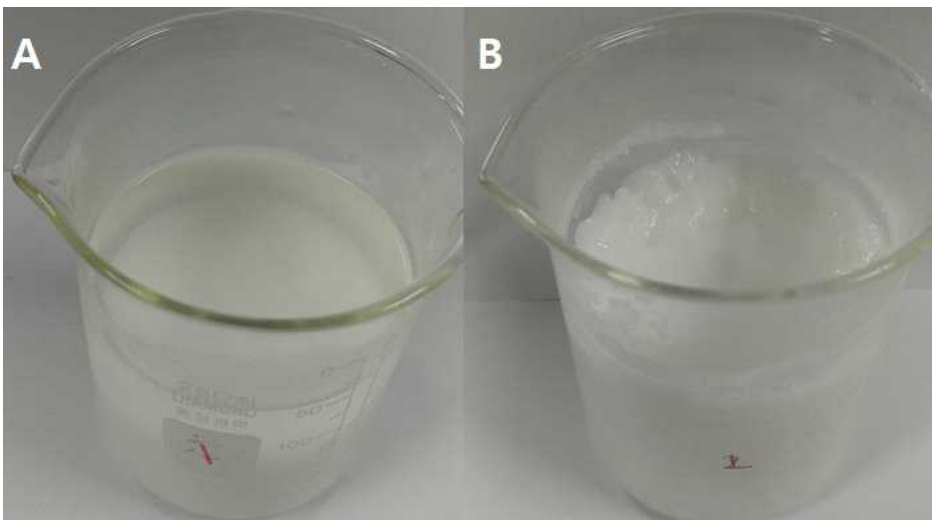


Fig. 2-35. Form of an amorphous particle rice starch slurry immediately after heating treatment; 10% (A); 18% (B)

(2) 에탄올-열처리를 이용한 무정형 입자 쌀 전분 제조방법

쌀 전분 10 g (d.b.)과 에탄올 용액 (55%, v/v) 50ml를 섞어주고 이들을 90°C 워터배스에서 10 분간 80 rpm의 속도로 흔들어주며 반응시켜 주었다. 반응이 끝나면 무수에탄올을 첨가하여 겔 형성을 방지하였고 이들을 3000 rpm, 5 min 의 조건으로 원심 분리하여 수세하였다. 수세는 3 번 반복하였고 얻어진 침전물은 24시간동안 40°C 에서 건조하였다. 건조가 끝난 뒤 100 mesh 의 체를 이용하여 E-AGRS를 제조하였다.

마. 전분 입자 관찰

전분 입자는 Microscope (CX31RTSF, Olympus corporation, Tokyo, Japan)를 이용하여 NRS와 제조한 P-AGRS, E-AGRS를 증류수로 분산시켜 400 배율로 입자를 관찰하였고 편광렌즈를 이용하여 복굴절 현상을 확인하였다.

전분입자 표면관찰은 Scanning electron microscopy를 이용하여 건조 된 샘플을 양면 접착 테이프를 이용해 알루미늄 스테르브에 장착하고 전자 빔 하에서 충전을 피하기 위해 금 분말로 코팅하고, 이미지를 15 kV의 가속 전압에서 촬영 하였다. 현미경 사진은 3000배율로 관찰하였다.

바. Differential Scanning Calorimeter (DSC) 실험법

열적특성은 Perkin Elmer사의 DSC 4000을 이용하여 측정하였으며 NRS와 제조한 P-AGRS, E-AGRS를 수분함량 70% (w.b.)의 현탁액으로 제조하였다. 10~15 mg의 전분 현탁액을 aluminium pan에 넣어주었다. 온도 범위는 30°C에서 1분간 holding 후 30°C에서 120°C까지 10°C/min으로 heating 하였다. 대조군으로는 빈 aluminium pan을 이용하였다.

사. 겔보기 점도 측정

Brookfield viscometer(DV2-21AY, Brookfield engineering laboratories, INC., Middleboro, USA)를 이용하여 NRS와 제조한 P-AGRS, E-AGRS의 겔보기점도를 측정하였다. 샘플에 증류수를 첨가하여 10% (w/w)의 현탁액을 제조 후 2분간 교반시켜주었다. 30°C에서 100 rpm의 속도로 2번 spindle을 이용하여 2분간 측정하였다.

아. 용해도 및 팽윤력 측정

전분의 용해도 및 팽윤력은 koo [4] 등의 방법을 이용하여 측정하였다. 0.5 g의 전분을 30 mL의 증류수와 혼합하여 현탁액을 제조하고, 30°C, 60°C, 90°C의 water bath에서 30분간 열을 가하고, 3000rpm으로 1시간 동안 원심분리 하였다. 상등액은 105°C에서 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고, 침전물은 그대로 무게를 측정하였다. 그 후 다음과 같은 식을 이용하여 용해도와 팽윤력을 계산하였다.

$$\text{용해도(\%)} = \frac{\text{가용성 전분무게(g)} \times 100}{\text{시료 건물량(g)}}$$

$$\text{팽윤력} = \frac{\text{침전물 무게(g)} \times 100}{\text{시료 건물량(g)} \times [100 - \text{용해도(\%)}]}$$

자. Rapidly visco analysis (RVA)

Pasting 특성은 Rapid visco analyzer (RVA Super 4, Perten, Kungens, Kurva, Sweden)을 이용하였다. NRS, P-AGRS, E-AGRS 시료 2 g (d.b.)과 증류수를 첨가하여 총 28 g 으로 맞추어 준 뒤 50°C에서 1분간 저어주었다. 그 뒤 95°C까지 12°C/min의 속도로 가열시켜주어 2.5분간 holding 시켜주었다. 그 뒤 이전과 같은 속도로 50°C까지 cooling 시켜주었다.

차. 통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복하였다. SAS(Statistical analysis system) 통계 프로그램을 이용하여 95% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 평균 간의 다중비교를 실시하였다.

2-2. 연구결과

가. 전분 입자 관찰

NRS와 P-AGRS, E-AGRS 를 현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 2-36과 같다. 광학 현미경 결과 NRS의 경우 입자의 모양이 변하지 않고 복굴절성을 보인다. 그에 비해 P-AGRS 경우 입자의 크기가 일부 팽창했고 모양을 유지하고 있지만 복굴절성은 보이지 않았다. E-AGRS는 입자의 모양을 유지하지만 크기가 더 커져있고 복굴절성은 보이지 않았다. 이러한 결과가 나타나는 이유는 초고압 처리와 에탄올-열처리를 하면서 호화 반응이 일어나 내부의 crystalline 영역이 붕괴 되면서 복굴절성을 띄지 않지만 에탄올이 수분을 제한하여 호화가 일어나는 과정동안 입자는 터지지 않고 형태를 유지시켜 주었다. SEM결과에서는 두 AGRS 모두 NRS와 비교하여 입자가 일부 수축하였지만 입자 형태를 유지하는 것을 확인할 수 있었고 에탄올-열처리를 한 것이 초고압처리를 한 것보다 입자표면이 더 많이 수축하고 damage를 입은 것을 확인할 수가 있었다.

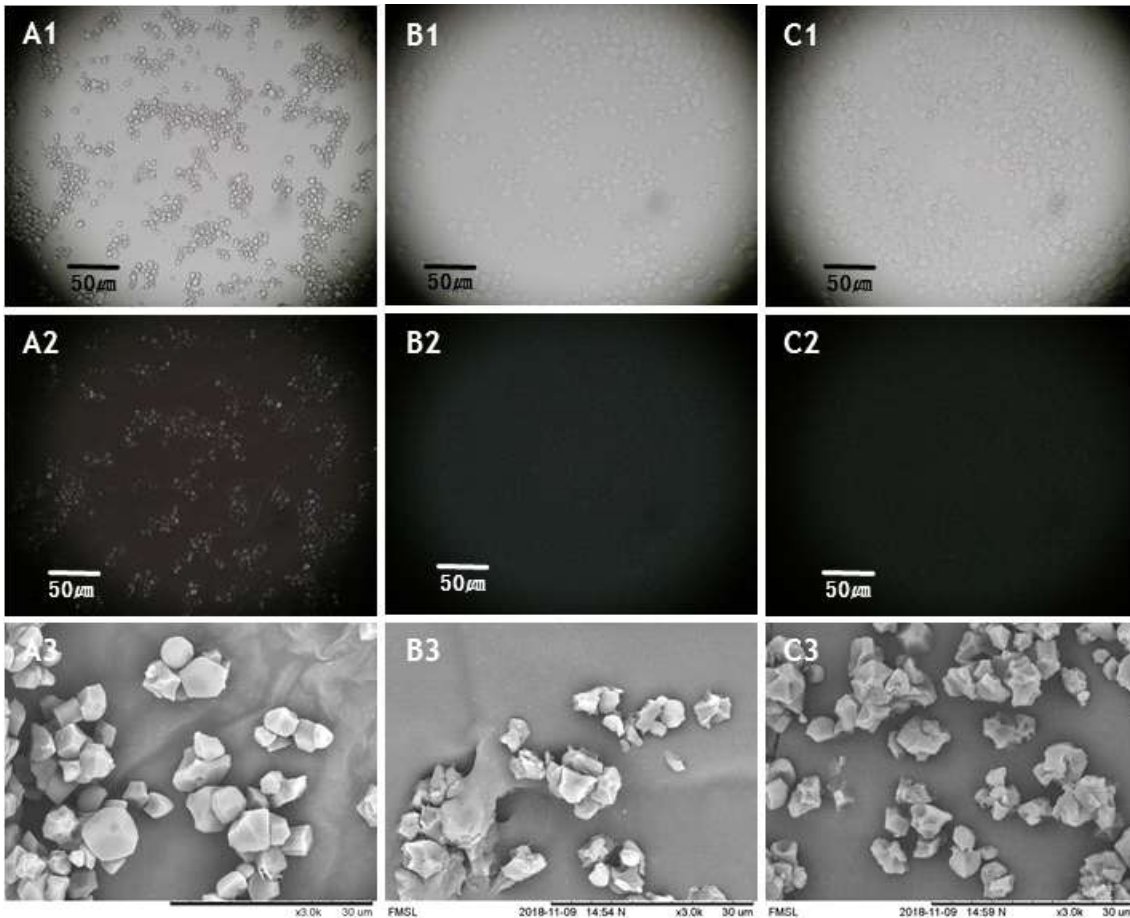


Fig. 2-36. Optical and electron micrographs of NRS (A), P-AGRS (B) and E-AGRS (C) 1-3 refer to bright field, polarized light and electron micrographs respectively

나. Thermal properties 결과 / Differential Scanning Calorimeter (DSC) 결과

DSC 측정 결과는 Fig. 2-37 처럼 나타내었다. NRS는 67°C 부근에서 peak가 뚜렷하게 나타나는 경향을 보였고 P-AGRS와 E-AGRS의 경우 NRS의 peak가 보인 60~ 75°C 부근에서 아무런 peak가 나타나지 않았다. 이를 Table 2-13에 정리하였다. 이를 통해서 두 AGRS의 crystalline 영역이 붕괴되었음을 확인 하였다.

Table 2-13. Thermal properties of NRS, P-AGRS and E-AGPS

| Sample | Onset (°C) | Peak (°C) | End (°C) | Enthalpy (J/g) |
|-------------|------------|-----------|----------|----------------|
| P-AGRS | — | — | — | — |
| E-AGRS | — | — | — | — |
| Native Rice | 60.6±0.1 | 67.5±0.2 | 74.6±0.4 | 13.3±0.7 |

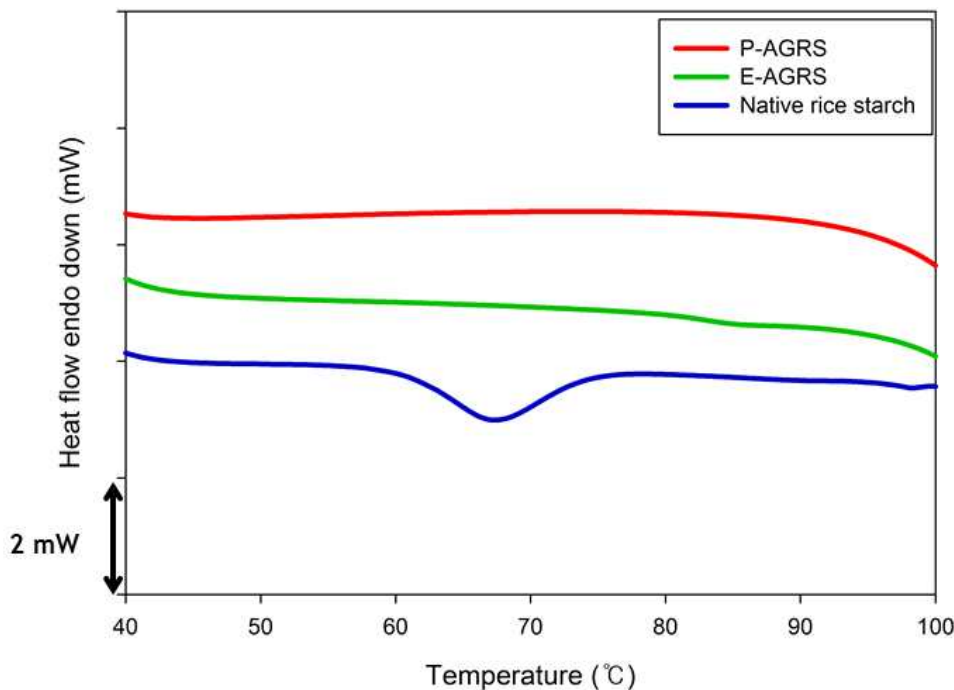


Fig. 2-37. DSC thermograms of NRS, P-AGRS, E-AGRS.

다. 겉보기 점도 결과

Table 2-14는 NRS, P-AGRS 그리고 E-AGRS의 겉보기점도를 측정한 결과를 정리한 것이다. 30°C 에서 측정한 겉보기 점도의 경우 NRS가 14.5로 가장 낮은 값을 가지며 E-AGRS가 127.2로 가장 높은 값을 나타내었다. P-AGRS는 E-AGRS와 비교하여 겉보기점도 값이 약간 작았다. 30°C 결과를 통해서 두 AGRS 모두 Cold water swelling한 성질을 가진다는 것을 알 수 있다.

Table 2-14. Apparent viscosity of NRS, P-AGRS and E-AGRS

| Viscosity (cP) | | |
|-------------------------|------------------------|--------------------------|
| Native rice starch | P-AGRS | E-AGRS |
| 14.5 ± 0.2 ^C | 103.7±0.6 ^B | 127.2 ± 0.4 ^A |

라. 용해도 및 팽윤력 결과

용해도는 전분입자 중의 물에 녹는 성분이 전분 입자로부터 용출, 용해되는 정도를 나타낸 것이며, 팽윤력은 전분입자가 팽윤하여 수분을 흡수할 수 있는 능력을 나타내는 것이다. 이 때 찬물에서의 변화를 알아보기 위해 30℃, DSC결과에서 호화가 시작되는 온도인 60℃, 그리고 입자가 파괴되는 온도인 90℃에서의 값을 측정하였다.

먼저 용해도의 결과를 Fig. 2-38에 나타내었다. 용해도는 모든 온도에서 두 조건의 AGRS가 NRS보다 높은 것을 확인 할 수 있었다. 두 조건의 AGRS는 가열 처리나 초고압 처리를 통해 입자의 외부구조가 약해져 내부물질의 용출이 더 활발하게 일어난 것으로 생각된다. E-AGRS가 P-AGRS보다 30, 60℃에서 더 높은 값을 나타냈고 90℃에서는 P-AGRS가 도 높은 값을 보였다. 이는 앞선 현미경 결과처럼 E-AGRS의 외부구조가 P-AGRS의 외부구조보다 더 많은 damage를 입어 나타난 결과로 생각된다.

Fig. 2-39에서 나타나 있는 팽윤력 결과를 보면 팽윤력은 30℃ 60℃에서 두 조건의AGRS가 NRS보다 높은 것을 확인했고 30℃ 60℃에서 두 조건의 AGRS는 이미 호화가 되어있는 상태이기 때문에 입자내 물과 결합할 수 있는 OH기가 많아 NRS보다 높은 팽윤력을 갖는 것으로 생각된다.

90℃에서의 팽윤력은 두 조건의 AGRSR가 NRS에 비해 구조가 약해져 있기 때문에 완전히 파괴되는 입자가 많고 그 속도도 빨라서 팽윤력이 낮게 나온 것으로 생각된다. E-AGRS와 P-AGRS의 팽윤력은 큰 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

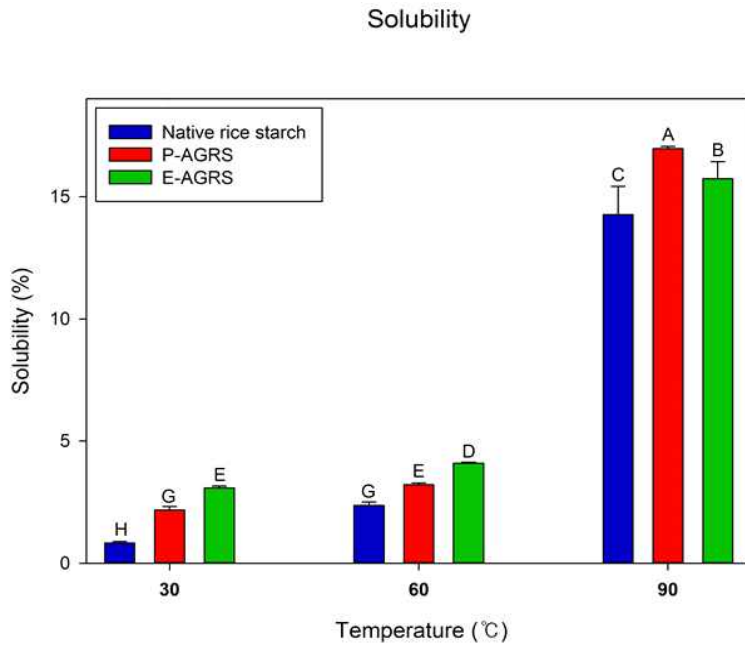


Fig. 2-38. Solubility of NRS, P-AGRS and E-AGRS

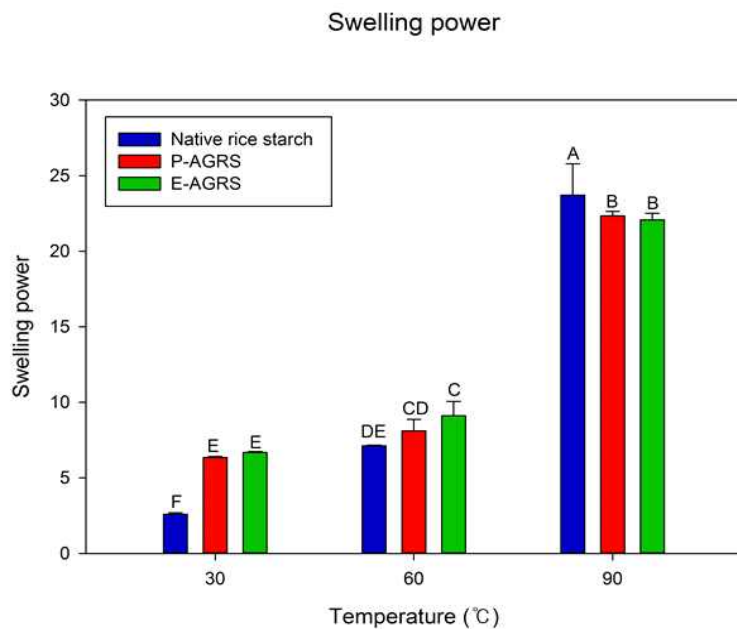


Fig. 2-39. Swelling power of NRS, P-AGRS and E-AGRS

마. Rapidly visco analysis 결과 / Pasting properties

NRS, P-AGRS 그리고 E-AGRS의 RVA pasting 특성은 Fig. 2-40에 나타났다. P-AGRS 및 E-AGRS는 NRS와 다른 pasting 특성을 나타내었다. NRS는 처리하는 온도가 증가함에 따라 점도가 증가하면 95°C에서 가장 큰 peak viscosity를 나타내었다. 또한 breakdown 값이 작고 cooling 하는 동안 점도는 다시 증가했다. 두 조건의 AGRS는 NRS보다 peak viscosity가 낮아지고 pasting temperature가 빨라졌다. Pasting temperature는 전분 현탁액을 가열하는데 필요로

하는 최소한의 온도를 나타내며 전분이 점도를 가지기 시작하는 온도이다. 변성 이후 pasting temperature의 감소는 변성과정에서 전분 입자의 내부구조를 파괴해 crystalline 영역을 감소시키기 때문이다. P-AGRS는 breakdown값이 커지고 setback값이 커졌다. E-AGRS는 breakdown값이 거의 없었고 setback값이 작아 온도에 대한 점도 안정성이 높은 것을 알 수 있다. E-AGRS의 호화개시온도가 P-AGRS보다 더 빨랐고, peak viscosity는 더 작아졌으며, peak time은 더 느렸다. E-AGRS의 경우 점도가 가열 후 cooling에서도 계속 증가하는 경향을 보였고, breakdown이 거의 없으므로 내열성을 가지는 전분이라는 것을 확인 할 수가 있었다.

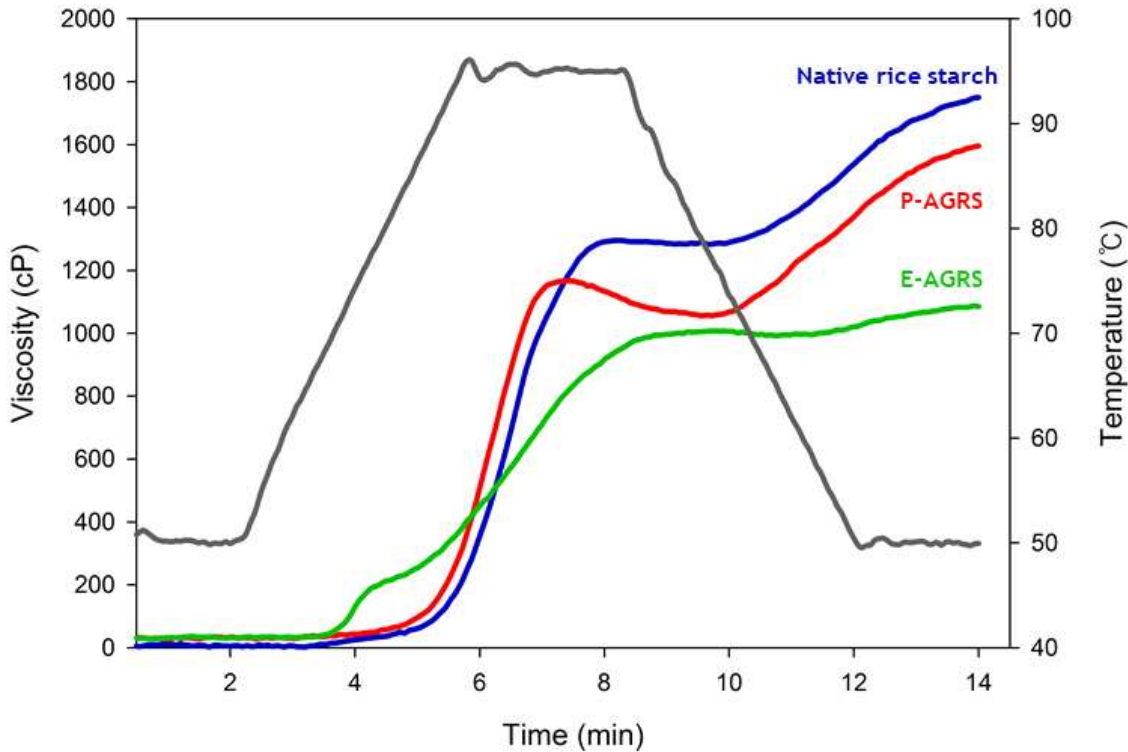


Fig. 2-40. Pasting properties of NRS, P-AGRS and E-AGRS

2-3. 요약 및 결론

○ 초고압 처리를 이용한 AGRS의 제조는 30% 전분 현탁액을 만들어 준 다음 파우치에 넣고 실링해준 뒤 550 MPa에서 30분간 초고압 처리 후 에탄올로 세척을 하고 상온 건조하여 제조하였고, 에탄올 열처리를 이용한 AGRS의 제조는 55% 에탄올 수용액을 전분에 첨가해 18% 전분 현탁액을 만든 뒤 90°C에서 10분간 가열해주고 에탄올로 세척을 하고 40°C 드라이 오븐에서 건조하여 제조를 하였다. 이렇게 제조된 두 AGRS는 입자형태를 유지했고, 복굴절성을 잃었으며 전분 입자 표면에 약간의 손상과 수축이 일어났다. 겔보기 점도나 용해도 팽윤력 결과에서는 E-AGRS나 P-AGRS 간의 큰 차이가 없었으나 RVA결과에서는 E-AGRS와 P-AGRS의 Pasting property가 전혀 다른 결과를 나타냈다. 30°C 겔보기 점도에서 AGRS는 Native rice starch와 비교하여 겔보기 점도가 높았고, E-AGRS가 P-AGRS보다 조금 더 높은 점도를 나타냈다. 30°C 60°C에서 AGRS의 용해도와 팽윤력은 Native rice

starch와 비교해 높은 값을 보였고 용해도는 E-AGRS가 P-AGRS의 좀 더 높은 값을 보였다. 팽윤력은 P-AGRS와 E-AGRS가 유의적 차이가 없었다. RVA결과 AGRS는 native rice starch 보다 peak viscosity가 낮고 pasting temp가 빨라졌으며, P-AGRS의 경우 native rice starch 와 비교하여 breakdown값이 커지고 setback값이 커졌다. E-AGRS의 경우 breakdown값이 거의 없었고 setback값이 적으므로 온도에 대한 점도 안정성이 높은 것을 알 수 있다. E-AGRS의 호화개시온도가 P-AGRS보다 더 빨랐고, peak viscosity는 더 작아졌으며, 점도 발현 속도는 더 느렸다. E-AGRS의 경우 점도가 계속 증가하는 경향을 보였고, breakdown 이 거의 없으므로 내열성을 가지는 전분이라는 것을 확인 할 수가 있었다.

3. 열처리를 이용한 Annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자 쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발

3-1. 연구방법

가. 실험 재료

쌀 전분은 보람찬 쌀(2017년, 김포시)을 사용하였다.

나. 알칼리 침지법을 이용한 쌀 전분 추출방법

쌀 전분의 추출은 다음 방법을 일부 변형하여 사용하였다.

쌀 1 kg을 0.2% NaOH 2L에서 18시간 불린 뒤 믹서기를 이용하여 분쇄하였다. 침전시킨 후 상등액을 제거한 다음 쌀 슬러리를 3L 비커에 옮겨준 후 다시 0.2% NaOH 2L에서 18시간 동안 침지하였다. 침전이 끝나면 상등액은 제거하였고 알칼리 처리가 끝나면 침전물을 180 mesh 체로 걸러준 뒤 침전물을 원심분리(2500 rpm, 10 min)하였다. 상등액을 제거하고 단백질을 굽어낸 다음 다시 슬러리화 시켰다. 단백질을 나오지 않을 때 까지 위 단계를 반복하여주었다. 그런 다음 0.1% NaOH로 세척해 주었다. 원심 분리 후 증류수로 세척해준 다음 pH가 6.5가 될 때까지 1 M의 HCl로 중화하였다. 그런 다음 3000 rpm, 5 min의 조건으로 원심 분리하여 수세하였다. 3회 반복 후 이들을 증류수에 다시 재현탁 시킨 뒤 40°C 건조기에서 24시간 동안 열풍 건조 하였다. 건조 후 100 mesh 체를 이용해 Native Rice Starch (NRS) 를 제조하였다.

다. 초고압을 이용한 무정형 입자 쌀 전분 제조 방법

초고압을 이용한 무정형 전분의 제조는 다음 방법을 참조하여 제조하였다. 쌀 녹말과 증류수를 혼합하여 30% (w/w) 녹말 현탁액을 제조하였다. 이들을 초고압 파우치에 넣고 밀봉한 다음 초고압기(C.I.P Precess controller, Ilshin Autoclave, Daejeon, Korea)를 이용해 550MPa에서 30분 동안 처리하였다. 반응이 끝난 뒤 과량의 무수에탄올을 첨가하고 원심 분리(3000 rpm, 5 min)하여 세척하였다. 세척과정은 3번 반복하였고 얻어진 침전물은 상온에서 24시간 동안 건조 하

였다. 건조 후 100mesh 체로 걸러 pressure-amorphous granular rice starch (P-AGRS)를 제조하였다.

라. 에탄올-열처리를 이용한 무정형 입자 쌀 전분 제조 방법

에탄올-열처리를 이용한 무정형 전분의 제조는 다음 방법을 참조하여 제조하였다. 쌀 녹말 10 g (d.b.)과 에탄올 용액 (55%, v/v)을 섞어 10%(w/w) 녹말 현탁액을 제조하였다. 이들을 90°C에서 20분간 가열시켜준 뒤 과량의 무수에탄올을 첨가하고 원심 분리(3000 rpm, 5 min)하여 세척하였다. 세척과정은 3번 반복하였고 얻어진 침전물은 24시간 동안 40°C에서 통풍건조 하였다. 건조 후 100 mesh의 체로 걸러 ethanol-heat-amorphous granular rice starch (E-AGRS)를 제조하였다.

마. 유리 전이온도 (Tg) 측정

8가지의 포화염 용액 (LiCl; KCH₃; MgCl₂; Mg(NO₃)₂; NaBr; NaCl; (NH₄)₂SO₄; KNO₃)이 있는 데시케이터 내에 제조한 무정형 입자 쌀 전분(AGRS)을 저장하였다. 시료의 무게 변화가 없을 때까지 평형 시켜 준 뒤 각각의 수분함량을 아래의 식을 이용하여 계산하였다. 그 뒤, Perkin Elmer사의 DSC 4000을 이용하여 유리 전이온도 (Tg)를 측정하였다. 10~15 mg의 평형 된 무정형 입자 쌀 전분을 aluminium pan에 넣어준 뒤 -20°C에서 150°C까지 10°C/min의 속도로 가열하였다. 대조군으로는 빈 aluminium pan을 이용하였다.

$$\text{MCDB (Moisture Content Dry Basis)} = \frac{\text{시료의 총 무게(g)} - \text{시료의 Solid양(g)}}{\text{시료의 Solid양(g)}}$$

바. 열수처리

무정형 입자 쌀 전분의 열수처리는 저수분과 고수분 두 가지 조건으로 시행하였다. 저수분 함량의 무정형입자 쌀 전분을 제조하기 위해 Ammonium sulfate (0.810)의 포화염 용액이 있는 데시케이터 내에 AGRS를 저장하였다. 시료의 무게 변화가 없는 것을 확인 후 각각의 수분함량을 계산하여 P-AGRS의 경우는 17%, E-AGRS의 경우 20% (d.b)의 시료를 제조하였다. 고수분 함량의 AGRS는 AGRS와 증류수의 비율을 1:2로 섞어 주어 200% (d.b)를 맞추었다. 제조된 샘플을 유리 전이온도(Tg) 이상에서 3주간 처리하였다.

사. Differential Scanning Calorimeter (DSC)

AGRS의 열적특성은 Perkin Elmer사의 DSC 4000을 이용하여 측정하였으며 빈 알루미늄 pan을 reference로 사용하였다. 샘플에 증류수를 1:2 (w/w)의 비율로 첨가하여 200% (d.b)를 맞추었다. DSC pan에 10mg~15mg을 넣은 후 밀봉하여 30°C에서 120°C까지 10°C/min의 속도로 가

열하였다.

아. X-ray diffraction (XRD)

AGRS의 결정화도를 측정하기 위해 Bruker D8 X-ray diffractometer를 이용하였다. 샘플은 40 kV, 40 mA의 조건하에 5° 에서 40° 의 범위 내에서 6deg/min의 속도로 스캔하였다.

자. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

듀테로화한 황산 트리글리신 탐지기장비가 갖추어진 Spectrum One System (Perkin Elmer)를 이용하여 AGRS의 분자구조를 확인하였다. 전분 granule의 짧은 범위 분자의 정돈정도를 나타내기 위해 1047/1022 cm⁻¹의 흡광도 비율을 계산하였다.

차. 통계분석

모든 실험은 3회 이상 반복하였다. SAS(Statistical analysis system) 통계 프로그램을 이용하여 95% 유의수준에서 Duncan's multiple range test로 평균 간의 다중비교를 실시하였다.

3-2. 연구결과

가. The glass transition temperature (T_g) of P-AGRS and E-AGRS

P-AGRS와 E-AGRS를 포화염용액에서 평형 시켰을 때의 MCDB값을 Fig. 2-41에 나타내었다. 같은 상대습도에서 E-AGRS가 P-AGRS보다 높은 MCDB값을 갖는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 P-AGRS가 E-AGRS보다 전분 입자 표면에 더 많은 손상과 수축이 일어났기 때문으로 예상된다.

위와 같은 수분함량에서 유리 전이온도 (T_g)를 측정한 결과를 Fig. 2-42에 나타내었다. 수분함량이 증가함에 따라 유리 전이온도는 감소하였다. P-AGRS의 경우 수분함량이 10%인 경우 T_g는 17%의 경우 52°C 부근에서 관찰되었고, E-AGRS의 경우 수분함량이 20%인 경우 T_g는 33°C 부근에서 관찰되었다. 이는 이전의 논문에서 유사한 결과를 확인할 수 있다. 낮은 수분함량에서 가소화제로서 역할을 하는 물은 부분적인 crystalline 영역의 유리 전이온도에 영향을 주는 인자로 알려져 있다. Amorphous 영역 내의 수분의 감소는 체인 간의 결합 증가 및 수소결합의 형성을 유도한다. 이러한 결합은 체인 간의 운동성을 제한하여 따라서 유리 전이온도를 증가시킨다. 위의 결과를 토대로 17%, 20%의 AGRS는 상온 이상의 온도로 열을 가해주어야지만 분자의 운동성을 유발할 수 있는 것을 확인하였으며, 200%의 AGRS는 냉장 및 상온 그 이상의 모든 온도에서 분자의 운동성을 유발할 수 있는 것을 확인하였다. 이를 통해 각각의 AGRS의 열수처리할 온도를 설정하였으며 HMT는 각각 17%, 20%의 수분함량으로 60°C, 80°C에서 처리하였고, Annealing은 200% 수분함량으로 4°C, 40°C에서 열수처리 하였다.

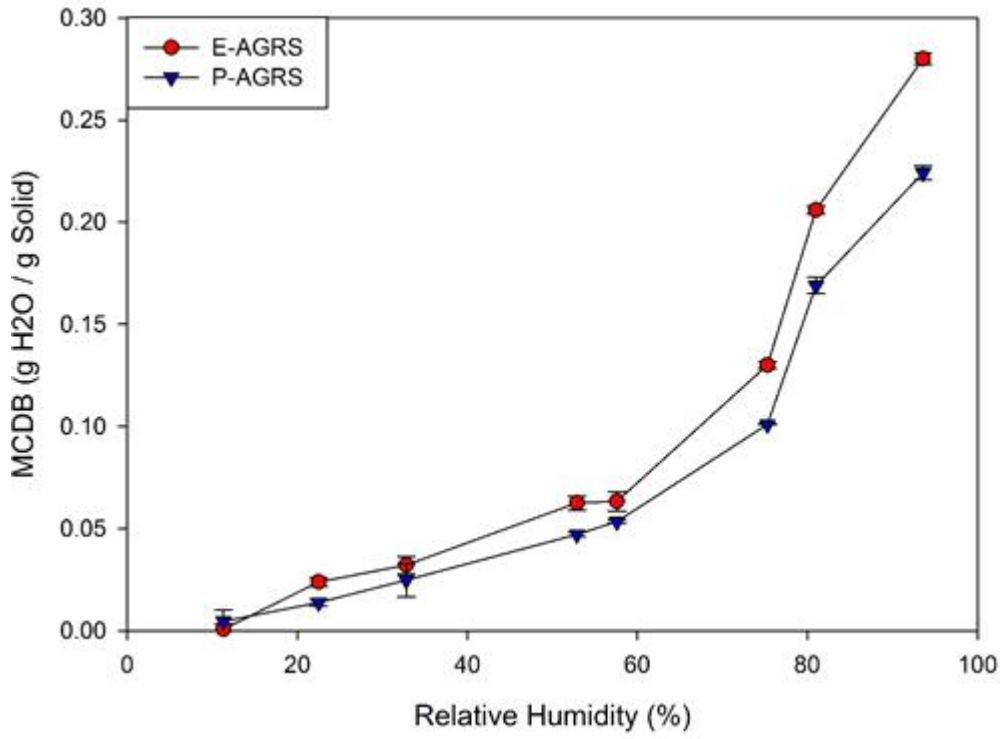


Fig. 2-41. Moisture sorption isotherm of P-AGRS and E-AGRS

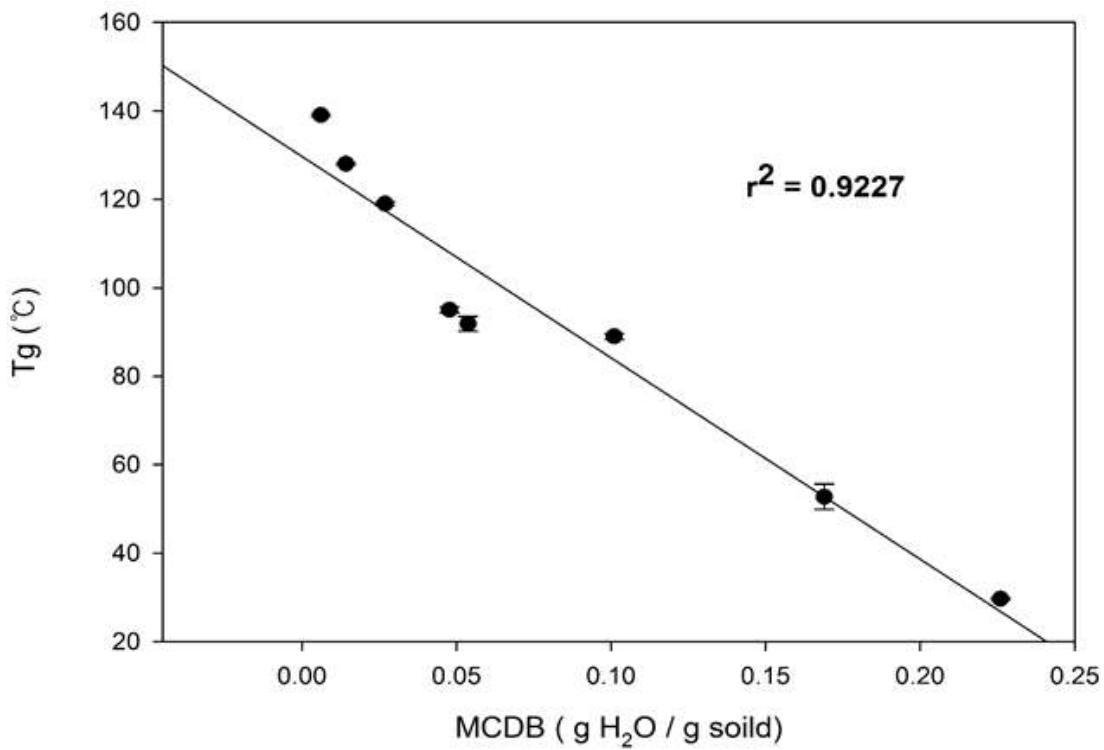


Fig. 2-42A. Glass transition temperature (T_g) of P-AGRS

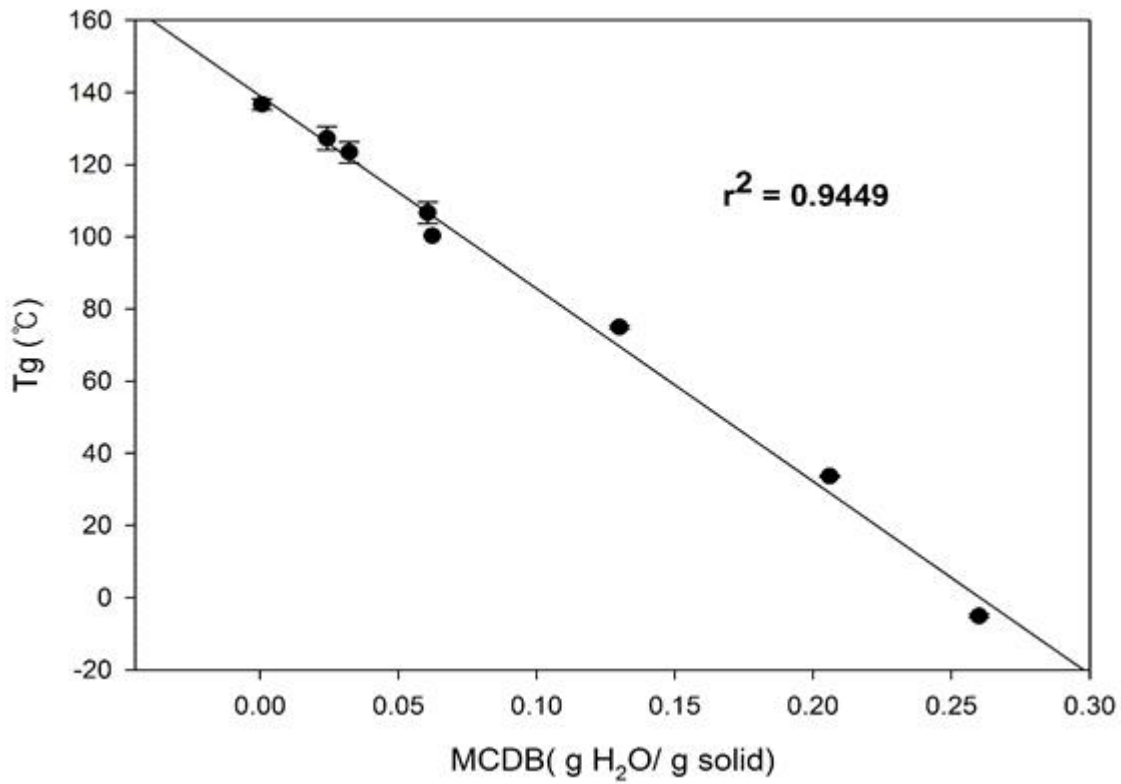


Fig. 2-42B. Glass transition temperature (T_g) of E-AGRS

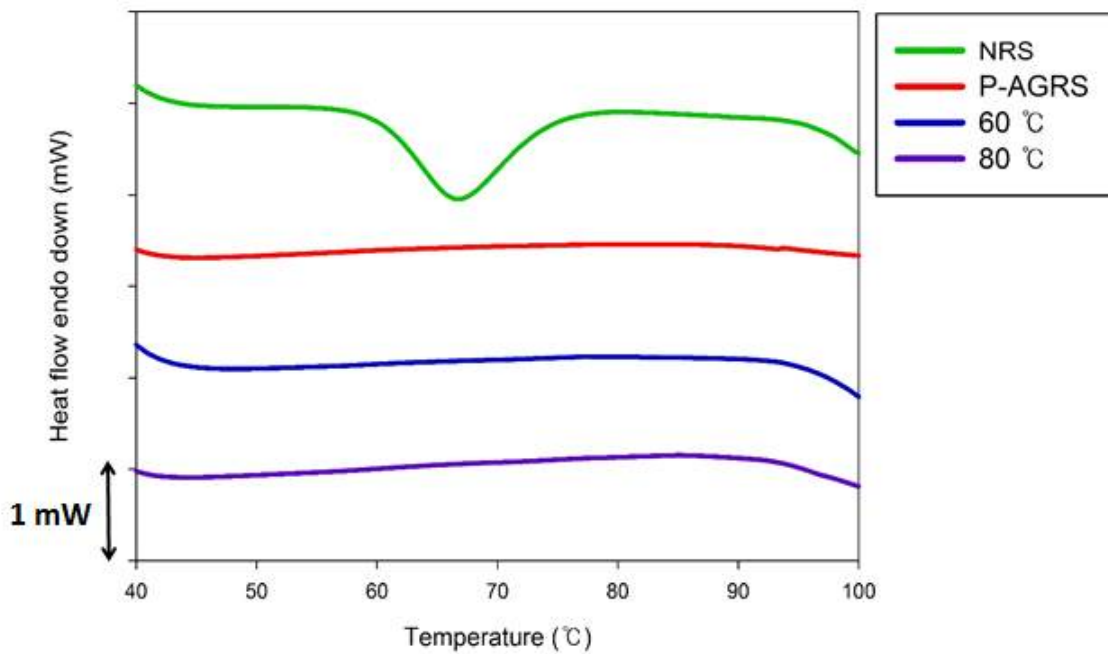


Fig. 2-43A. DSC thermograms of HMT P-AGRS

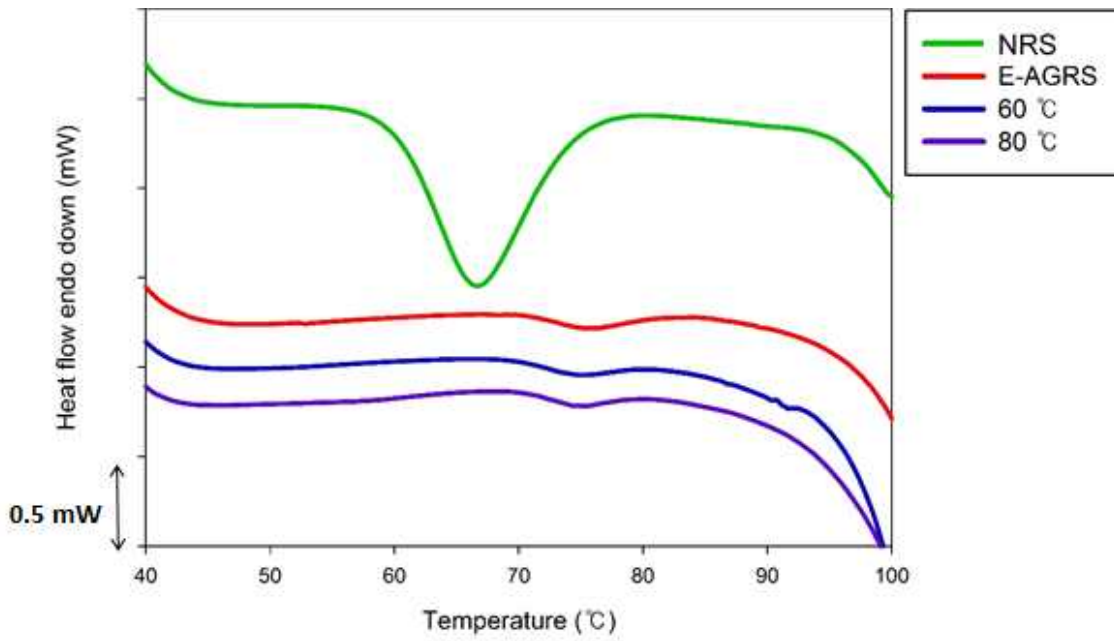


Fig. 2-43B. DSC thermograms of HMT E-AGRS

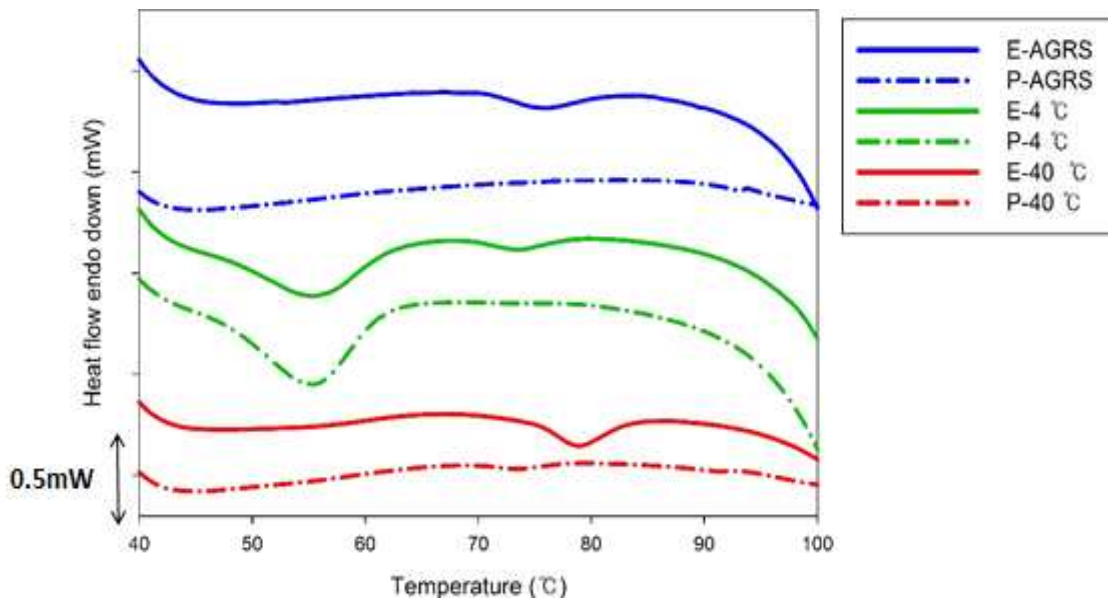


Fig. 2-43C. DSC thermograms of Annealing E-AGRS and P-AGRS

Table 2-15. Thermal properties of HMT AGRS, and Annealing AGRS

| Sample | Onset (°C) | Peak (°C) | End (°C) | ΔT (°C) | Enthalpy (J/g) |
|-----------------|------------|-----------|----------|-----------------|----------------|
| NRS | 60.1±0.1 | 66.6±0.1 | 74.5±0.1 | 14.4 | 11.2±0.9 |
| P-AGRS | — | — | — | — | — |
| P-200%-4°C | 45.1±0.6 | 55.2±0.1 | 61.8±0.5 | 16.7 | 7.5±2.9 |
| P-200%-4 0°C | 67.7±3.0 | 73.4±0.4 | 76.5±0.0 | 8.8 | 0.1±0.1 |
| P-17%-60°C | — | — | — | — | — |
| P-17%-80°C | — | — | — | — | — |
| E-AGRS | 70.8±1.2 | 75.5±0.8 | 81.2±0.6 | 10.4 | 0.6±0.0 |
| E-200%-4°C | 42.9±0.6 | 55.3±0.0 | 62.6±0.3 | 19.7 | 4.4±0.3 |
| E-200%-4 0°C | 74.5±0.1 | 78.8±0.2 | 83.4±0.3 | 8.9 | 1.1±0.2 |
| E-20%-60°C | 70.8±0.6 | 74.6±1.0 | 79.0±1.3 | 8.2 | 0.4±0.1 |
| E-20%-80°C | 72.1±1.2 | 74.4±0.1 | 77.6±1.1 | 5.5 | 0.4±0.0 |

다. X-ray diffraction pattern

XRD 결과는 Fig. 2-44에 나타내었다. AGRS는 일반적인 NRS 가지는 A type 패턴을 소실하였다. 이는 ‘열과 물을 이용하여 호화시킨 non-waxy 쌀 전분의 X-ray pattern 측정 결과 amorphous pattern이 관찰되었으며 이는 raw 전분의 pattern과는 다르게 나타났다.’ 라는 결과와 일치한다. 열수처리 후 각각 처리한 온도 및 수분함량에 따라 다른 형태의 결과를 나타내었다. HMT 샘플의 경우 P-AGRS는 큰 변화를 나타내지 않았다. 하지만 E-AGRS에서 7°, 13°, 20°, 22° 에서 peak이 형성되었다. 쌀 전분의 경우 전형적인 A type 전분으로 대표적으로 17°, 18° 에서 가장 큰 double peak을 나타낸다. 하지만 이번 결과에서 HMT 처리한 E-AGRS는 V- type에서 나타나는 peak을 나타내고 있다. 이를 통해 높은 온도에서 HMT E-AGRS는 granule 내의 구조적인 변화가 나타난 것으로 볼 수 있다.

Annealing AGRS는 HMT 샘플과는 다른 경향의 결과를 나타냈다. P-AGRS와 E-AGRS 모두 4°C, 40°C 온도에서 처리한 샘플이 17° 에서 강한 peak를 나타내며 B type의 패턴을 나타냈다. Annealing 샘플의 경우 이전의 논문의 결과와 비슷하게 나타났다. 저자는 Annealing 처리는 전분 granule 내의 non-crystalline과 crystalline 영역의 polymer chains의 재배열로 인해 끊임없이 granule 패턴이 변하기 때문에 새로운 peak이 생긴 것으로 보았다.

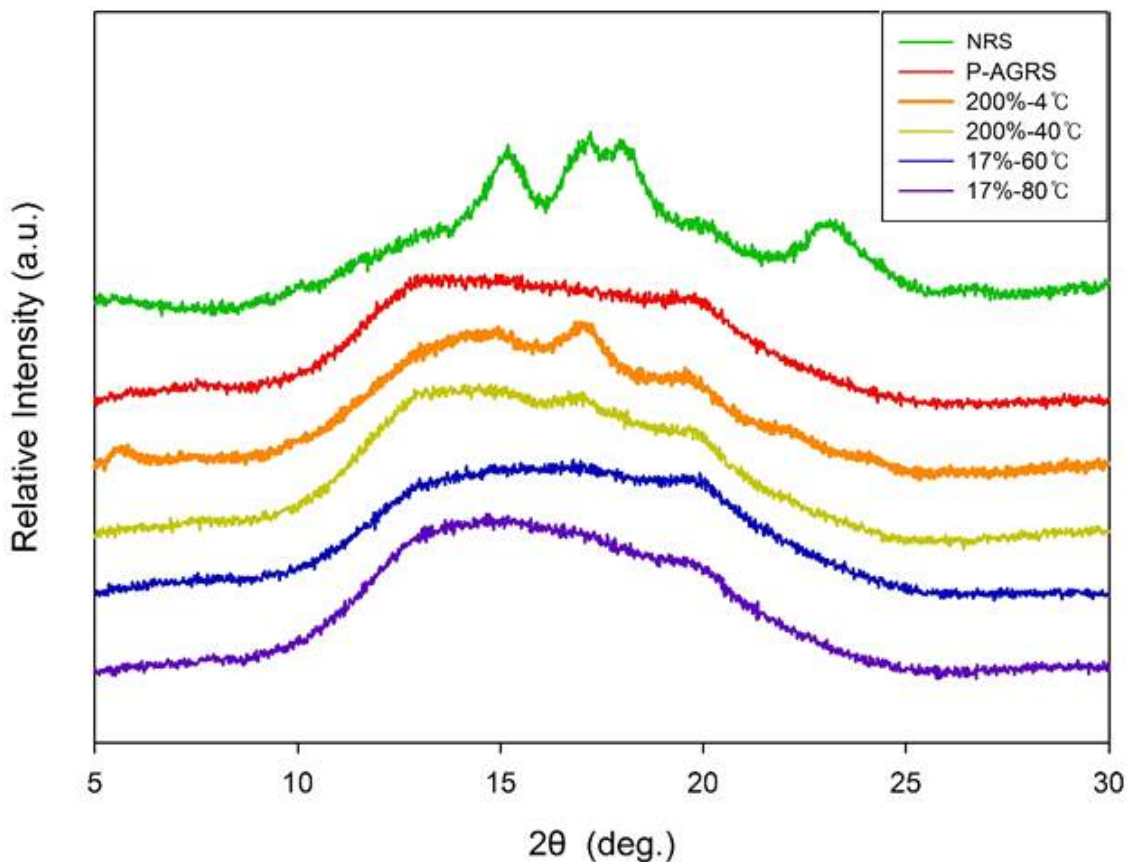


Fig. 2-44A. X-ray diffraction patterns of treated P-AGRS

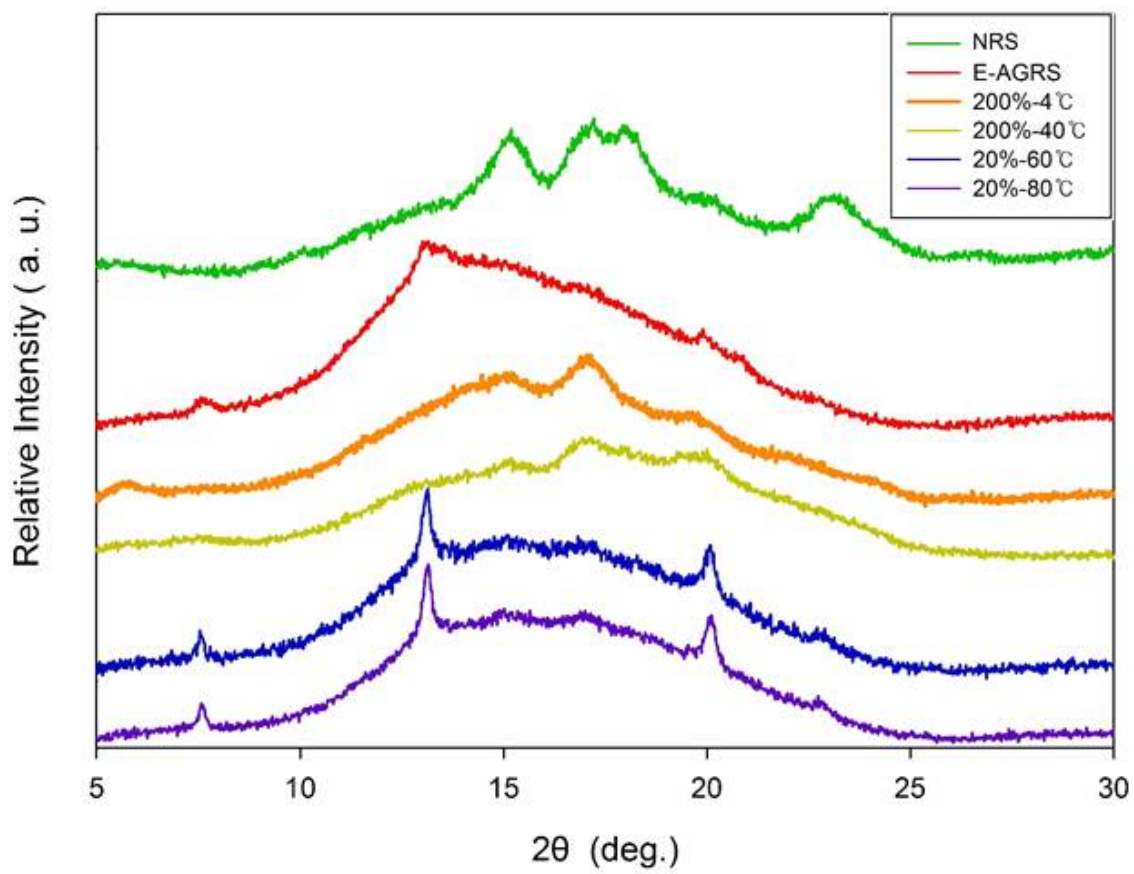


Fig. 2-44B. X-ray diffraction patterns of treated E-AGRS

라. Molecular structure by FT-IR

FT-IR 측정 결과를 Fig. 2-45 및 Table 2-16에 나타내었다. IR band 주변의 1047 cm^{-1} 과 1022 cm^{-1} 은 전분 내의 crystalline 및 amorphous 영역의 변화를 알 수 있으며 1047/1022 cm^{-1} 의 흡광도의 비율을 통해 전분 내의 ordered한 구조를 확인할 수 있다. 두 AGRS 모두 HMT한 경우 처리 전보다 disordered한 구조가 된 것을 확인할 수 있었다. 반면 Annealing한 경우 처리한 AGRS의 비율 값이 처리 전에 비해 모두 증가하였다. 이는 Annealing 동안 샘플 내의 crystalline 영역이 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 이전의 Annealing한 AGRS의 DSC결과 중 엔탈피 증가와 일치하였다. 이를 통해 열수처리는 granule 내의 결합 및 체인 간의 상호작용을 증가시키며 그로 인해 crystalline 영역이 증가하였다고 볼 수 있다.

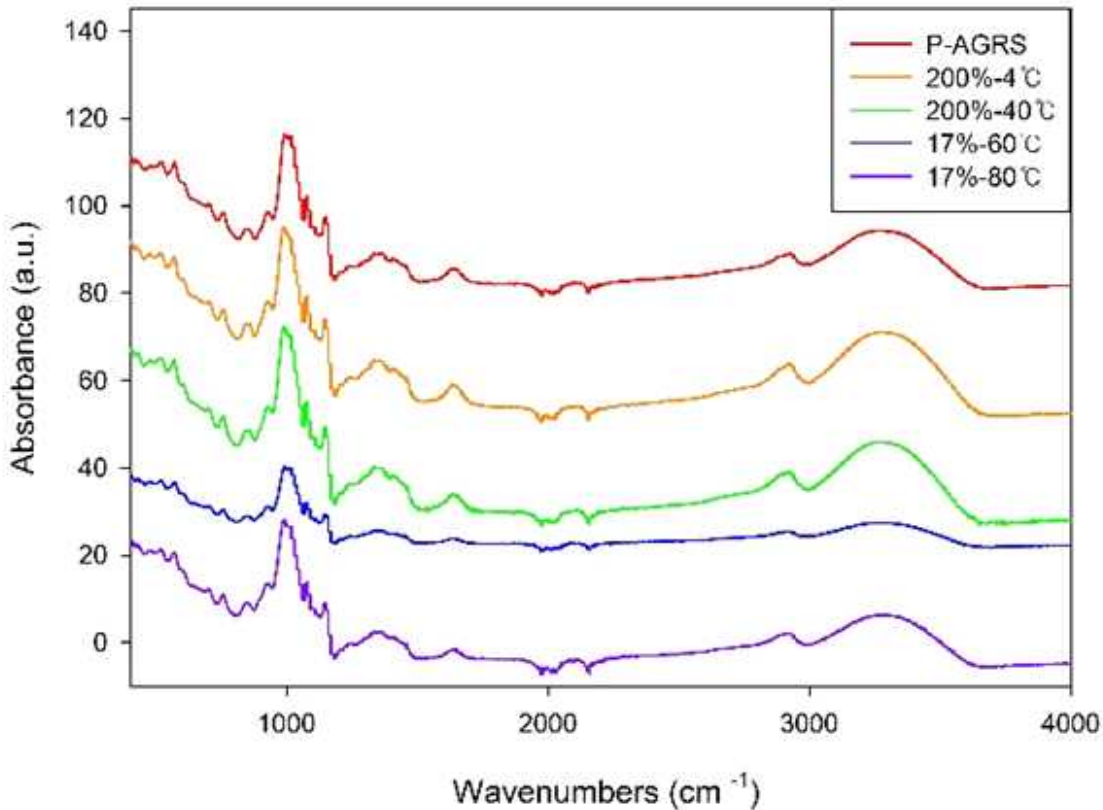


Fig. 2-45A. FT-IR of treated P-AGRS

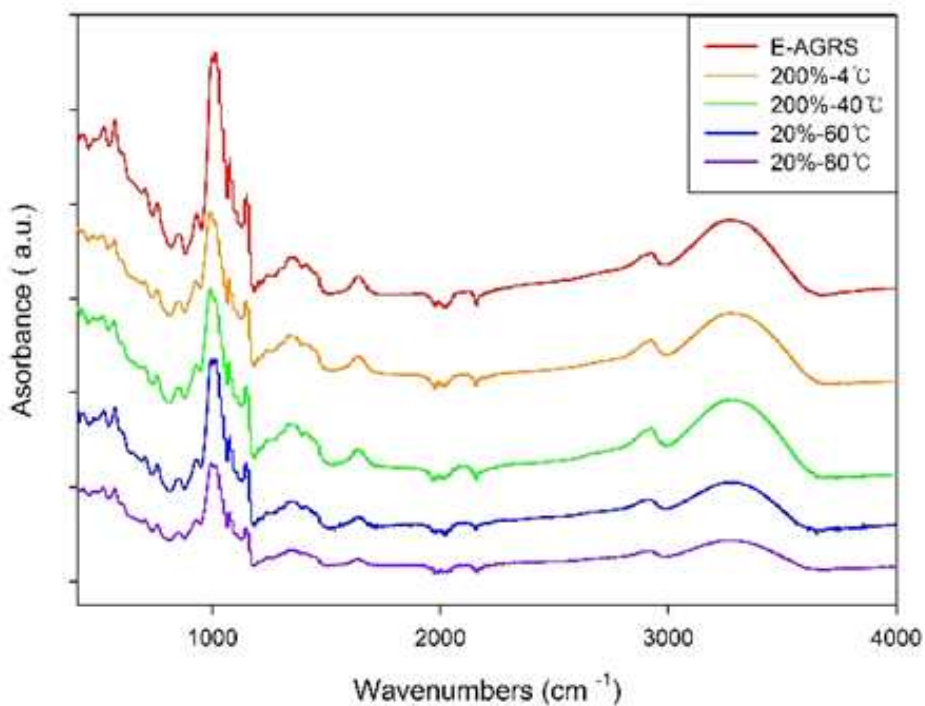


Fig. 2-45B. FT-IR of treated E-AGRS

Table 2-16. Molecular structure by FT-IR

| Sample | 1047/1022 (cm ⁻¹) |
|-------------|-------------------------------|
| P-AGRS | 0.725 |
| P-200%-4°C | 0.769 |
| P-200%-40°C | 0.755 |
| P-17%-60°C | 0.706 |
| P-17%-80°C | 0.734 |
| E-AGRS | 0.710 |
| E-200%-4°C | 0.763 |
| E-200%-40°C | 0.764 |
| E-20%-60°C | 0.702 |
| E-20%-80°C | 0.705 |

3-3. 요약 및 결론

○ 본 실험에서는 열수처리로 인하여 AGRS의 구조가 변화되었음을 관찰하였다. HMT AGRS의 열적특성을 보면, E-AGRS의 경우 ΔH 의 변화는 없었지만 ΔT 가 온도가 높아질수록 좁아지는 것을 확인하였다. 반면 P-AGRS의 경우 HMT 후에 큰 변화는 없었다. Annealing AGRS 결과는 HMT와는 다르게 P-AGRS, E-AGRS 모두 새로운 endotherm peak이 생성되었고, 4°C에서는 P-AGRS와 E-AGRS의 변화가 비슷했지만 40°C에서 두 AGRS는 다른 변화 패턴을 보였다. XRD 결과에서는 HMT한 후 E-AGRS는 V-type 패턴을 보였고, P-AGRS는 큰 변화가 없었다. Annealing AGRS 결과는 두 AGRS 모두 B-type의 패턴을 보였다. FT-IR 결과에서 1047/1022 cm^{-1} 비율의 변화는 구조형성이 더욱 안정된다는 것을 의미한다. 두 AGRS 모두 HMT한 후 처리전보다 disordered한 구조가 된 것을 확인할 수 있었고, Annealing 처리한 경우 처리한 AGRS의 비율 값이 처리 전보다 모두 증가한 것을 확인하였다. 본 연구에서 E-AGRS는 HMT와 Annealing 처리 후 모두 변화가 있었고, P-AGRS의 경우 Annealing 처리에서만 변화가 있었다. 연구를 통해 AGRS의 열수처리가 AGRS의 구조변화에 영향을 미친다는 것을 입증할 수 있었다.

4. 압력처리를 이용한 Pressure moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발

4-1. 연구방법

가. 실험 재료

쌀 전분은 보람찬 쌀(2017년, 김포시)로부터 분리하여 사용하였다.

나. 알칼리 침지법을 이용한 쌀 전분 추출방법

쌀 전분의 추출은 아래의 방법을 사용하였다.

쌀 1 kg을 0.2% NaOH 2L에서 18시간 불린 뒤 믹서기를 이용하여 분쇄하였다. 침전시킨 후 상등액을 제거한 다음 쌀 슬러리를 3L 비커에 옮겨준 후 다시 0.2% NaOH 2L에서 18시간 동안 침지하였다. 침전이 끝나면 상등액은 제거하였고 알칼리 처리가 끝나면 침전물을 180 mesh 체로 걸러준 뒤 침전물을 원심분리(2500 rpm, 10 min)하였다. 상등액을 제거하고 단백질을 끊어낸 다음 다시 슬러리화 시켰다. 단백질을 나오지 않을 때 까지 위 단계를 반복하여주었다. 그런 다음 0.1% NaOH로 세척해 주었다. 원심 분리 후 증류수로 세척해준 다음 pH가 6.5가 될 때까지 1 M의 HCl로 중화하였다. 그런 다음 3000 rpm, 5 min의 조건으로 원심 분리하여 수세하였다. 3회 반복 후 이들을 증류수에 다시 재현탁 시킨 뒤 40°C 건조기에서 24시간 동안 열풍 건조 하였다. 건조 후 100 mesh 체를 이용해 Native Rice Starch (NRS) 를 제조하였다.

다. 초고압을 이용한 Pressure moisture treatment (PMT)

초고압을 이용한 무정형입자쌀전분의 PMT처리는 무정형입자쌀전분의 수분함량을 25%(MCDB)로 만든 후 이를 초고압 파우치에 넣고 밀봉한 다음 24시간 동안 실온에서 평형시켰다. 평형시킨 전분 파우치는 초고압기(C.I.P Precess controller, Ilshin Autoclave, Daejeon, Korea)를 이용해 상온에서 550MPa의 압력으로 10분 동안 처리하였다. 처리가 끝난 뒤 드라이 오븐을 이용하여 40℃에서 24시간 통풍건조 하였다. 건조가 끝난 뒤 이들을 180mesh 체를 이용해 거른 후 실험에 사용하였다.

라. Heat-moisture treatment (HMT) 전분 제조방법

HMT 전분의 제조는 무정형입자쌀전분의 수분함량을 25%(MCDB)로 만든 후 24시간 동안 실온에서 평형시켰다. 평형시킨 전분을 2000ml 유리병에 넣고 밀봉한 다음 드라이 오븐을 이용하여 100℃에서 10시간 동안 열처리를 가하였다. 열처리가 끝난 시료는 40℃에서 24시간 통풍건조 하였다. 건조가 끝난 뒤 이들을 180mesh 체를 이용해 거른 후 실험에 사용하였다.

마. 전분 입자 관찰

전분 입자의 표면 관찰은 주사전자현미경(Hiyachi TM3000, Tokyo, Japan)을 사용하여 촬영했다. 건조 된 전분을 접착테이프가 있는 알루미늄 스테브에 장착하고 코팅 기계 (MCM-200 Ion Sputter Coater)로 Gold 분말 코팅 후 전자 빔 15kV 전압에서 촬영하였다. 관찰을 위한 사진의 배율은 x3,000으로 촬영하였다.

바. 열적 특성 관찰

전분의 열적특성은 Perkin Elmer사의 DSC 4000을 이용하여 측정하였으며 빈 알루미늄 pan 을 reference로 사용하였다. 전분 시료의 수분함량이 75%가 되도록 만들어준 뒤 DSC pan에 10mg~15mg을 넣은 후 밀봉하여 30℃ 에서 100℃까지 10℃/min의 속도로 가열하였다.

아. 용해도 및 팽윤력 측정

전분의 용해도 및 팽윤력은 koo 등의 방법을 이용하여 측정하였다. 0.5 g의 전분을 30 mL의 증류수와 혼합하여 현탁액을 제조하고, 30℃, 60℃, 90℃의 water bath에서 30분간 열을 가하고, 3,200rpm으로 30분 동안 원심분리 하였다. 상등액은 105℃에서 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고, 침전물은 그대로 무게를 측정하였다. 그 후 다음과 같은 식을 이용하여 용해도와 팽윤력을 계산하였다.

$$\text{용해도}(\%) = \frac{\text{가용성 전분무게}(g) \times 100}{\text{시료 건물량}(g)}$$

$$\text{팽윤력} = \frac{\text{침전물 무게(g)} \times 100}{\text{시료 건물량(g)} \times [100 - \text{용해도(\%)}]}$$

자. Rapidly visco analysis (RVA)

Pasting 특성은 Rapid visco analyzer (RVA Super 4, Perten, Kungens, Kurva, Sweden)을 이용하였다. 전분 시료 2 g (d.b.)과 증류수를 첨가하여 총 28 g 으로 맞추어 준 뒤 50°C에서 1분간 저어주었다. 그 뒤 95°C까지 12°C/min의 속도로 가열시켜주어 2.5분간 holding 시켜주었다. 그 뒤 이전과 같은 속도로 50°C까지 cooling 시켜주었다.

2-2. 연구결과

가. 전분 입자 관찰

EAGRS와 PAGRS에 PMT 및 HMT 처리를 한 전분을 주사전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 2-46과 같다. 모든 전분들은 일반적으로 매끄러운 입자 표면을 보였다. PMT 및 HMT 처리한 모든 전분의 입자가 커지거나 표면의 파괴 및 크랙이 생기는 변화를 보이지는 않았다. 하지만 AGRS를 PMT 처리 하였을 때만 전분 입자끼리 뭉치는 것을 확인하였다. 상대적으로 전분의 입자가 약해진 상태에서 고압처리를 하여 생긴 현상으로 보여진다. 전분은 호화가 진행되면 전분 입자의 크기가 커지거나 표면에 크랙이 생긴다. 이러한 현상은 과량의 물과 열로 인하여 아밀로펙틴의 이중나선 구조가 파괴 되면서 전분 입자가 팽윤되고 내부에 있던 아밀로오스 및 수용성 물질들이 침출되면서 입자 크기가 점점 커지고 결국엔 터진다. 하지만 EAGRS, PEAGRS 모두 호화가 이미 진행된 전분으로 HMT 처리한 모든 전분에서 기존의 모양과 크기가 크게 변하지 않는 모습을 보였다. 이 결과로 PMT는 EAGRS와 PAGRS의 입자를 서로 뭉치게 하는 성향을 확인 하였고, HMT는 큰 변화가 일어나지 않았다는 것을 확인할 수 있었다.

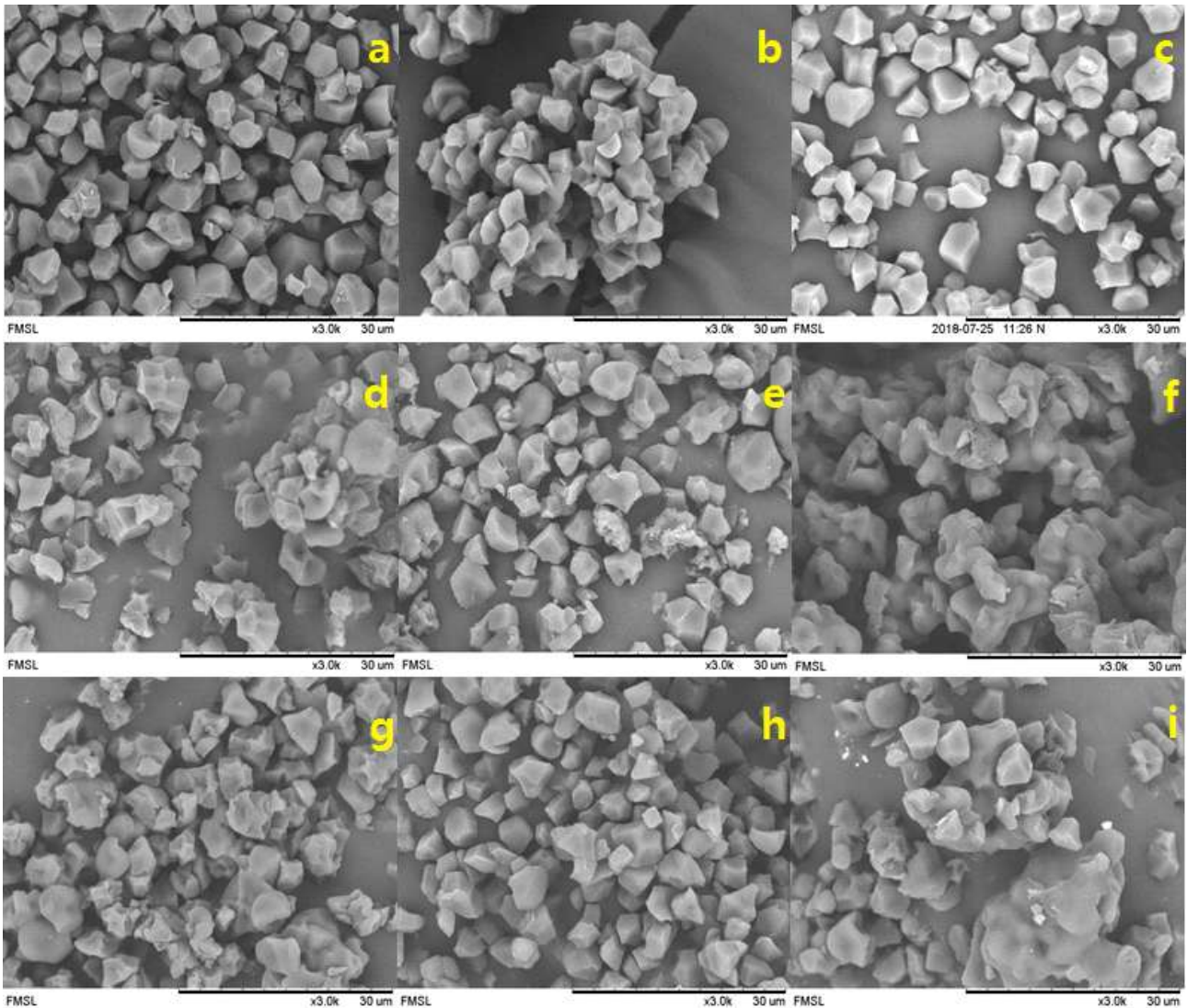


Fig. 2-46. Scanning electron micrographs of NRS (a), HMT NRS (b), PMT NRS ©, EAGRS (d), HMT EAGRS (e), PMT EAGRS (f), PAGRS (g), HMT PAGRS (h), PMT AGRS (i)

나. 열적 특성

DSC 측정 결과는 Fig. 2-47에 나타내었다. NRS는 67°C 부근에서 peak가 뚜렷하게 나타나는 경향을 보였다. 이는 과량의 물과 열 에너지로 인하여 전분내에 존재하는 아밀로펙틴의 이중나선구조가 파괴되기 때문에 나타나는 현상이며 이를 호화라고 한다. 고압과 에탄올 용액을 사용하여 제조한 P-AGRS와 E-AGRS의 경우 NRS의 peak가 보인 60 ~ 75°C 부근에서 아무런 peak가 나타나지 않았다. 이를 통해서 두 AGRS의 아밀로펙틴의 이중나선 구조가 파괴되어 완전히 호화가 되었음을 확인할 수 있다. EAGRS의 경우 HMT 및 PMT 처리를 하였을 때 70°C 부근에서 약간의 peak가 나타나는 것을 확인하였다. 이는 HMT와 PMT 처리의 영향으로 무정형영역으로 이루어진 EAGRS에서 아밀로오스와 아밀로펙틴의 상호작용이 강해졌으며 결정영역의 재배열로 나타난 현상으로 예상된다. 하지만 PAGRS의 경우에는 HMT 및 PMT 처리를 하였음에도 불구하고 아무런 peak가 나타나지 않았다.

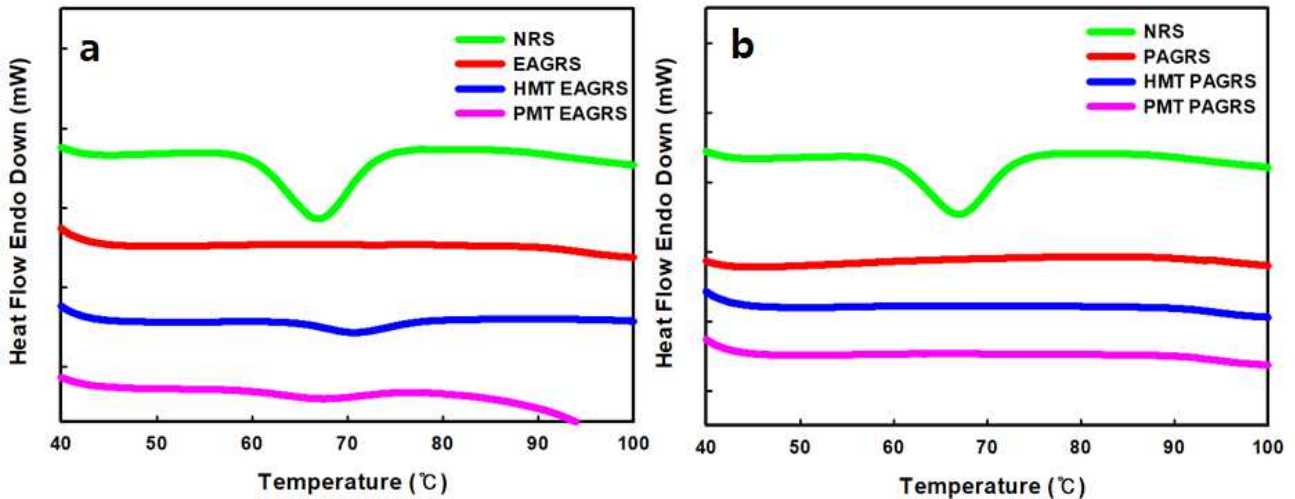


Fig. 2-47. DSC thermograms of NRS, EAGRS, HMT EAGRS, PMT EAGRS (a); NRS, PAGRS, HMT PAGRS, PMT PAGRS (b)

다. 용해도 & 팽윤력

용해도는 전분입자 중의 물에 녹는 성분이 전분 입자로부터 용출, 용해된 정도를 나타낸 것이며, 팽윤력은 전분입자가 팽윤하여 수분을 흡수할 수 있는 능력을 나타내는 것이다. 이 때 찬물에서의 변화를 알아보기 위해 30°C, 열적 특성 결과에서 보인 호화가 시작되는 온도 60°C, 그리고 전분이 완전히 호화되는(아밀로펙틴의 이중나선 구조가 완전히 파괴되는) 온도 90°C에서의 값을 측정하였다.

먼저 용해도의 결과를 Fig. 2-48에 나타내었다. 에탄올 및 초고압을 이용하여 제조한 무정형 입자 전분과 그 전분을 HMT처리 하였을 때의 경우 천연 전분 보다 모든 온도에서 용해도가 증가하였다. 이는 에탄올 및 초고압처리를 통하여 호화가 되는 과정에서 전분의 입자가 약해지고 HMT로 인하여 약해진 무정형영역에 공극이 생기면서 그 부분으로 수용성 물질들이 더 잘 빠져나가게 된 것으로 추측할 수 있다. 하지만 PMT 처리를 하였을때 용해도 및 팽윤력 모두 감소한 것을 확인하였다. 이는 PMT 처리를 하는 과정에서 전분 내부구조에서 재결합이 일어나 전분 내에 용해 물질이 용출되는 것을 억제했다고 추측할 수 있다.

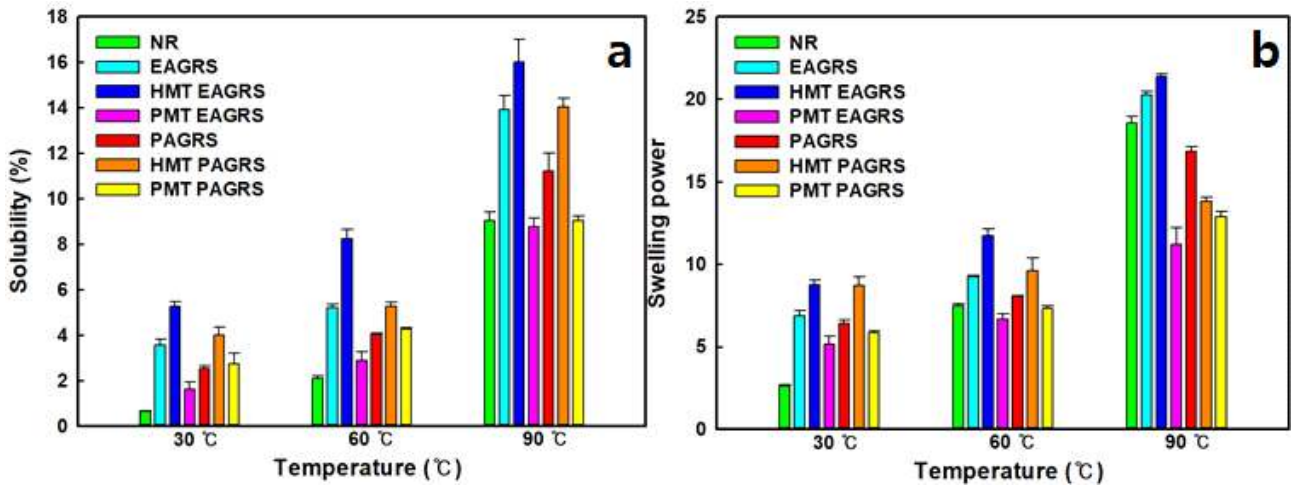


Fig. 2-48. Solubility (a) & swelling power (b) of NRS, EAGRS, HMT EAGRS, PMT EAGRS, PAGRS, HMT PAGRS and PMT PAGRS.

라. Pasting 특성

천연, EAGRS, PAGRS, HMT EAGRS, HMT PAGRS의 pasting 특성을 Fig. 2-49에 나타내었다. 에탄올 및 초고압을 사용하여 제조된 EAGRS와 PAGRS의 경우 이미 호화가 진행되어 전분 입자가 약해져 있어 천연 전분 보다 더 낮은 점도를 보였다. 또한 HMT 처리한 EAGRS와 PAGRS는 천연 및 EAGRS, PAGRS보다 더 높은 온도에서 점도가 생겼다. 이는 HMT로 인하여 열안정성이 증가하였음을 알 수 있다. PMT 처리한 AGRS의 경우 압력으로 인하여 강하게 엉겨붙은 전분 입자들이 물에 완전히 분산되지 않아 데이터가 정확하게 관찰되지 못하였다.

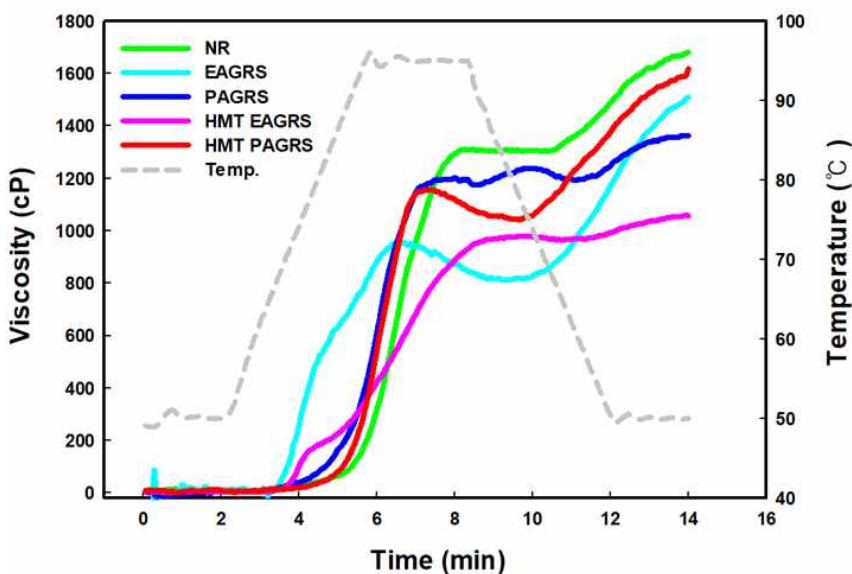


Fig. 2-49. RVA pasting properties of NRS, EAGRS, HMT EAGRS, PAGRS, HMT PAGRS.

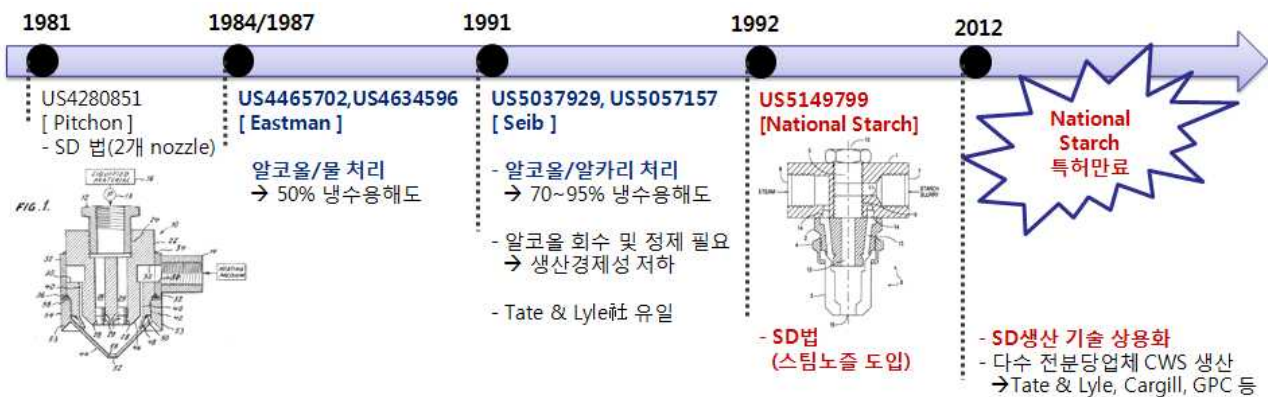
4-3. 요약 및 결론

○ 본 실험에서는 에탄올 및 초고압처리를 사용하여 제조된 EAGRS와 PAGRS에 Pressure moisture treatment (PMT) 및 Heat-moisture treatment (HMT)를 하여 AGRS의 무정형영역에서 내부 구조의 변화가 있는지 관찰하였다. 형태학적 분석에서는 EAGRS와 PAGRS에 PMT 처리를 하였을 때 전분입자들끼리 서로 강하게 엉겨붙는 특징을 제외하고는 크게 차이점을 보이지 않았다. 열적 특성에서는 EAGRS에서 HMT 및 PMT 하였을 때, 다시 약하게 peak가 생성됨을 확인 하였다. 또한 PMT를 하였을 때 용해도와 팽윤력이 감소하는 특징을 보였다. PMT는 점도 특성 관찰에서 열안정성을 부여하는 특징을 보였다. 본 연구 결과에서 볼 수 있듯이 PMT 후 모든 전분에서 변화가 있었으며, PMT가 AGRS의 구조변화에 영향을 미친다는 것을 입증할 수 있었다. 결론적으로 PMT는 clean label starch를 제조할 수 있는 새로운 물리적 변성 방법으로 사용될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

5. 분무건조를 통한 클린라벨 냉수가용성 쌀전분의 제조기술 개발

5-1. 연구방법

가. 클린라벨 냉수가용성 전분의 기술 및 제조사 현황



| 구분 | Ingredient | Tate & Lyle | Cargill | GPC | Penford | Roquette | 국내 |
|-----------------|--|---|---------|----------|---------|----------|-----------------|
| 상품명 | UltraTex, UltraSperse, Novation[Clean Label] | MiraSperse, MiraThick, MiraGel[Clean Label] | HiForm | Incosity | PenPlus | | 상용화 제품 없음 |
| 제조 기술 | 분무건조법 | 분무건조법 용매처리법 | 분무건조법 | 분무건조법 | 분무건조법 | | |
| 원료 | 찰옥수수, 옥수수 타피오카, 잡쌀 | 찰옥수수, 옥수수 | 찰옥수수 | 옥수수(변성) | 찰옥수수 | | |
| 생산 Capa (Ton) | 28,350 | 15,120 | 5,670 | 4,536 | | | |
| 점유율 % (SD only) | 60 (75) | 25 (15) | 10 (3) | 5 (7) | 시장진입 | | |
| 비고 | 변성전분류 일반전분류 | 알코올 제법유일 | | 변성전분류 | | | |

Fig. 2-50. Technology and manufacturing method of clean label cold water swelling starch

클린라벨 전분은 크게 물리적가공전분과 효소가공전분으로 나뉘며 물리적가공전분에는 alcohol/alkali법, spray drying(SD)법으로 전분 입자를 팽윤시키는 냉수가용성전분(cold water swelling starch, CWS)이 있다. 냉수가용성 전분(CWS)은 전분의 입자가 살아 있는 고펡윤전분에 가까우며 호화과정을 거쳐 만들어지는 α 전분의 엉킴(lump) 현상과 점도가 발현되지 않는 현상을 보완할 수 있는 장점을 가지고 있다.

산업적 관점에서 alcohol/alkali법은 반응시간과 정제, 알코올 회수 등 여러 공정이 추가되는데 반해 spray drying법은 스팀과 전분유액이 고온에서 단시간 반응하면서 전분입자가 팽윤되고 즉시 건조되어 손쉬운 샘플회수가 가능하다. 그러나 스팀과 전분이 고온단시간 반응해 건조되는 만큼 그 실험조건 및 설비를 설치하는 것이 어려워 1980~1990년 초반까지 각 전분 제조사에서는 alcohol/alkali법으로 냉수가용성 전분의 생산 기술을 축적해 오다가 1992년에 현재 인그리디언社의 전신인 내셔널 스타치에서 스팀&노즐법의 스프레이 드라이어법을 적용하여 앞에서 말한 다수의 이점들 때문에 전분당 업체에서는 SD를 이용한 생산 기술을 상용화 하고 있는 상황이다.

해외 전분 제조사에서 생산하고 있는 냉수가용성 전분(CWS)의 주된 원료는 찰옥수수과 옥수수가 그 원료가 되며 현재 냉수가용성 전분 시장의 85~90%를 차지하는 인그리디언社에서는 타피오카, 찹쌀, 완두콩 등의 원료를 사용하여 다양성을 부여하고 있다.

| | |
|---|---|
| 빠른 수화 및 분산성, 점도발현 | |
| 인스턴트 식품 즉석 식품 - 검류 대체 | Hot Cereals - Guar Gum 대체 |
|  |  |
| 탄성 및 당류 Networking | |
| 저수분 젤리류 - 젤라틴 대체 | 제과Filling - 보형성 |
|  |  |
| 높은 수분 흡수력, 점착성 | |
| 특수 빵류 (곡물, 식이섬유) GuarGum대체 | 압출 스넥 - 원료 Binding 및 보형 |
|  |  |
| | 고수분 디저트 - 이형성 |
| |  |
| 냉수가용성/점착성 (산업용도) | |
| 세제 - 냉수가용성 - 빠른 분산성 | 사료 - 점착성 |
|  |  |

Fig. 2-51. Application products of clean label cold water swelling starch

이러한 냉수가용성 전분(CWS)의 가장 대표적인 특징으로 가열 없이 상온의 물에서 빠르게 점도가 발현되는 점, 점도가 발현되면서 용해성이 높은 점, 수분흡수력이 높아 식품 중 이수를 방지해 주는 점이 대표적인 특징이라 할 수 있다. 그 때문에 즉석식품에서 검류를 대체, 젤리/필링류에서 탄성과 식감을 부여, 마요네즈류에서는 이수(층 분리)방지 등의 목적으로 다양한

냉수가용성 전분이 사용되고 있는 중이다.

나. 실험 재료

분무건조를 통한 클린라벨 냉수가용성 쌀전분 제조를 위하여 국내산 쌀에서 분리한 멥쌀전분을 힐링숨농장 영농조합법인 (경북 영덕군 소재)에서 제공받아 사용하였음.

다. 클린라벨 냉수가용성 전분의 기술 및 제조사 현황

(1) 기술 및 특허 조사

인터넷 상 특허 리서처(Wipson, Kipris, Google patent)를 통해 년도 및 제조사의 특허를 조사하였다.

라. 냉수가용성 전분 소재의 물리 화학적 특성평가

(1) 상온점도

전분 무수물계산 4%의 액상을 제조 하여 900rpm이상에서 5분간 교반 후 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(2) 내열성

제조된 호액을 내열 파우치에 넣은 후 121°C에서 10분간 레토르트 후 50°C, 30°C로 식혀 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(3) 내전단성

제조된 호액을 균질기(Homogenizer)를 이용하여 4000rpm에서 30초간 교반 후 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(4) 내산성

전분 무수물계산 4%의 액상을 제조 후 pH 3~4로 조정하여 호화장치(95°C, 20분)에서 호액을 제조한 다음 B형 점도계를 사용하여 60 rpm, 30초 조건에서 점도 측정.

(5) 냉수가용도

전분 1g을 물 25ml에 넣고 10초간 손으로 가볍게 흔들어 준 다음 shaking incubator에서 25°C, 200rpm으로 5분간 교반, 4000rpm에서 40분간 원심분리 후 상등액을 취하고 다시 반응관에 20ml의 물을 추가하여 shaking incubator에서 25°C, 200rpm으로 5분간 교반, 다시 한 번 상등액을 취한다 취한 상등액은 dry oven에서 110°C로 over night하여 건조해 줌.

(6) 수분흡수력

전분 1g을 물 40ml에 넣고 10초간 손으로 가볍게 흔들어 준 다음 반응관을 1시간동안 정치, 그 후4000rpm에서 40분간 원심분리하여 전분층(하단)과 물층(상단)을 관찰하여 물층을 제거해 줌, 전분층이 담긴 반응관의 무게를 측정하고 반응관을 dry oven에서 110°C over night하여 건조해 줌.

(7) 팽화력

박력분과 전분 반죽에 탄산암모늄 당용액을 넣어 반죽 후 165°C에 드라이오븐에 넣어 팽화(팽창)된 정도를 mm로 측정함.

5-2. 연구결과

가. 냉수가용성 전분 소재의 물리 화학적 특성평가

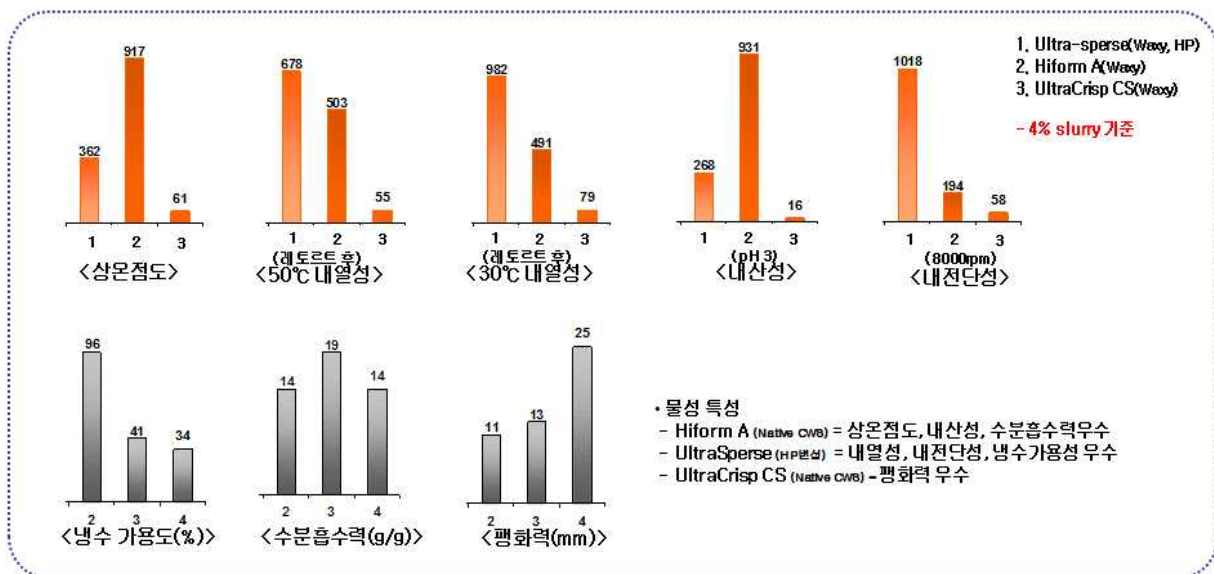


Fig. 2-52. Physical Properties of clean label cold water swelling starch

과제를 진행하며 입수한 3종의 샘플(울트라 스퍼스, 울트라 크리스프 CS, 하이폼A)의 물리 화학적 특성 평가를 진행하였다. 3가지 샘플은 SD/노즐 방법으로 생산된 샘플이며 그 베이스가 되는 원료 또한 찰옥수수인 점이 공통점이다. 먼저 4% slurry기준 상온점도를 측정한 결과 하이폼A의 점도가 917 cPs로 가장 높았으며 그 다음으로 울트라 스퍼스 362 cPs, 울트라 크리스프 CS 61 cPs 순으로 점도가 발현되는 것을 확인하였다. 하이폼 A의 경우 클린라벨 고팡윤 전분이기 때문에 상온의 물에 넣어 교반하면 스펀지처럼 팡윤된 전분 입자가 물을 흡수하면서 점도가 올라오는 것으로 판단되며 울트라 크리스프 CS의 경우 팡윤의 정도가 낮아 물을 흡수하는 능력이 낮기 때문에 점도가 낮으며 울트라 스퍼스의 경우 HP변성 처리가 되어있기 때문

에 상온에서 미미하게 점도는 발현되지만 클린라벨 냉수가용성 전분만큼 발현되지는 않았다.

이어서 내열성과 내전단성 측정결과 내열성에서는 HP변성 냉수가용성 전분인 울트라 스퍼스의 경우 30℃에서 982 cPs의 점도를 보였으며 클린라벨 전분들은 상온점도에 비해 점도가 급격하게 떨어진 것을 확인할 수 있었다. HP변성 전분의 경우 내열성을 갖는 변성전분으로 알려져 있으며 HP변성전분이 SD/노즐법으로 냉수가용성 전분(CWS)화 되어도 내열의 특성을 잃지 않는 것을 확인할 수 있었다. 클린라벨 전분들은 전분입자들이 고온에서 호화되어 그 점도 특성을 잃은 것을 판단된다. 내전단성 결과에서서도 마찬가지로 HP변성인 울트라 스퍼스가 점도를 잃지 않고 오히려 점도가 증가하는 경향을 보였다. 앞서 말한 이유와 마찬가지로 클린라벨 전분은 전단력에 의해 그 전분의 구조가 파괴되면서 물을 잡지 못해 점도발현 능력을 급격히 잃은 것으로 판단되며 HP변성인 울트라 스퍼스의 경우 전단력에도 전분구조를 유지하며 점도가 발현된 것을 확인할 수 있었다.

냉수가용성 전분에서 가장 중요한 요인으로 분류되는 냉수가용도, 수분흡수력 측정결과, 냉수가용도에서는 울트라 스퍼스 > 하이폼 A > 울트라 크리스프 CS 순으로 높았으며 수분흡수력의 경우 하이폼A > 울트라 스퍼스 = 울트라 크리스프 CS 순으로 높은 것을 확인할 수 있었으며 팽화력 측정결과 울트라 크리스프 CS > 하이폼 A > 울트라 스퍼스 순으로 높은 것을 확인할 수 있었다. 클린라벨 냉수가용성 전분의 경우 기초 원료와 전분입자의 팽화정도에 따라 냉수가용도가 다르며 수분흡수력은 변성CWS와 비교해 높은 것을 확인할 수 있었다. 팽화력의 측정은 당/탄산암모늄 액에 전분과 박력분을 반죽하여 165℃ 조건에서 굽는 과정으로 측정되는데 위 실험결과로 변성/고팽윤 냉수가용성 전분보다 저팽윤된 냉수가용성 전분이 팽화되는데 있어 더 유리하다는 것을 알 수 있었다.

위의 물리 화학적 물성평가로 용도에 맞는 전분의 개발과 개발된 냉수가용성 전분의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

나. 쌀 기반 냉수가용성 전분 제조 및 분석

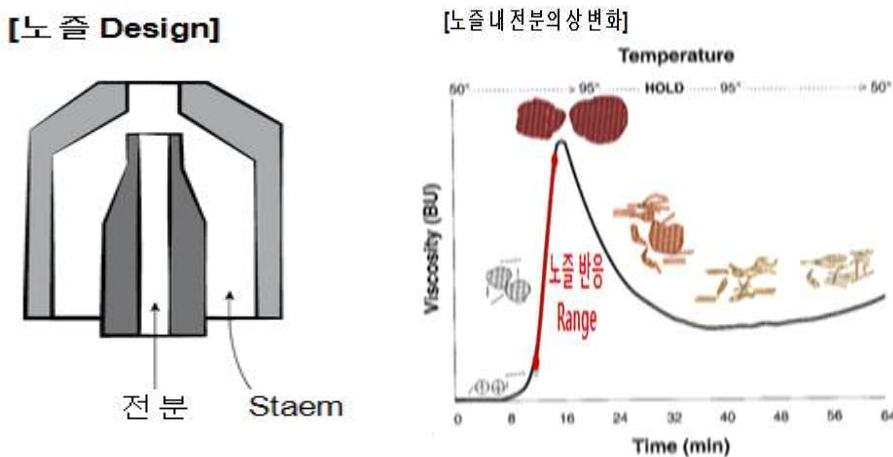


Fig. 2-52. Phase change of starch inside nozzle and nozzle

일반적으로 냉수가용성 전분의 반응은 전분유액과 스팀(열원)을 시에 투입해 반응하며 이 때 이용되는 것이 2-fluid nozzle이다. 2-fluid nozzle은 유체가 이동하는 라인이 2개이며 한쪽은 전

분 유액이 그리고 한쪽은 열원인 스팀이 지나가게 된다. 이 때 노즐의 캡 내부에서 스팀과 전분유액이 만나 순간적으로 반응되어 밖으로 분사되게 되며 분사된 반응물은 뜨거운 스프레이 드라이어 내부에서 다시 건조되게 되어 손쉽게 분말상의 냉수가용성 전분을 얻을 수 있다. 전분 유액과 스팀이 노즐의 캡 내부에서 만날 때 스팀의 고온(압력 3kgf/cm², 온도 140℃ 이상)에 의해 전분의 결정질 성질을 서서히 잃게 되고 이 때 수분을 머금고 있는 전분은 수분을 흡수하며 팽화(Swelling)된다. 노즐의 캡 높이를 조절하여 Swelling 정도를 조절할 수 있으며 최대 팽화된 상태에서 건조되어 분말을 얻게 되면 상온의 물에 쉽게 용해되고 상온에서 점도가 발현되는 냉수가용성 전분으로써 사용가능하다. 2-fluid nozzle 반응에서 가장 중요한 factor가 되는 것은 열원인 스팀과 노즐의 Design이다. 스팀 압력에 따라 반응하는 온도가 달라지기 때문에 전분의 상이 빠르게 호화되어 특성을 잃을 수도 있고 반대로 열을 받지 못한 상태에서는 전분 결정질을 유지하고 있어 용해되지 않으며 점도가 발현하지 않는 경우도 발생한다. 또한 노즐의 Design역시 스팀과 전분유액을 가두는 역할을 하기 때문에 노즐의 크기가 커지면 과반응 되기도 하며 반대로 크기가 너무 작으면 반응이 되지 않기 때문에 냉수가용성 전분 반응에 있어서 2가지 factor가 가장 중요한 key point로 작용한다.

Table 2-17. Manufacturing and SD operating conditions of Rice cold water swelling starch

| 슬러리 농도(%) | 캡 높이 (mm) | 캡 내경/토출구 (mm) | Inlet set. (°C) | Outlet set. (°C) | 원료 주입속도 (rpm) |
|-----------|-----------|---------------|-----------------|------------------|---------------|
| 20 | 60 | 4/2.5 | 250 | 110 | 98 |

쌀 냉수가용성 전분(RCWS)의 원료는 경북 영덕군 소재의 ‘힐링습농장영농조합법인’에서 제공받은 효소처리 쌀전분을 원료로 하여 반응을 진행하였다. 먼저, 여러 문헌에서 냉수가용성 전분의 반응 슬러리 농도는 10~30%까지 다양하다. 열원인 스팀과 반응할 때 슬러리 농도별로 전분유액의 열전달이 다르기 때문에 슬러리 농도가 낮을 때는 적절한 스팀압력(2~4kgf/cm²)으로도 효과적으로 반응시킬 수 있으나 수율이 낮다. 반대로 슬러리 농도가 높을 때는 전분유액 중의 다량의 전분 고형분이 스팀과 과반응 하여 분무 시 분말의 형태가 아니라 호액의 형태로 분무되어 분무적성이 나쁘다. 때문에 20% 슬러리 농도를 선택하여 실험을 진행하였다.

반응 챔버의 역할을 하는 노즐/캡의 선택으로는 캡의 길이는 60mm, 캡의 내경은 4mm, 캡의 끝단인 토출구는 2.5mm 선택하여 실험을 하였다. 캡의 역할은 노즐에서 전분 유액과 스팀 이 2가지 유체가 반응하는 공간이 되고 여기서 캡의 내경과 높이는 2가지 유체가 혼합되는 정도를 조절하는 인자로 작용한다. 또한 캡 토출구 부분을 조절함으로써 캡 내부의 유체의 머무름 시간을 조절하였다. 이렇게 노즐/캡을 통해 분무된 쌀 전분은 스프레이 드라이어 내부로 분출되어 Inlet 250°C/Outlet 110°C 조건하에서 건조되어 분말상의 쌀 냉수가용성 전분(RCWS)으로써 시료를 얻을 수 있었다.

위 조건하에서 분말로 얻은 RCWS의 수분함량은 4.78%였으며 냉수가용성 전분(CWS)의 기본 물성인 점도, 현미경 관찰, 수분흡수력, 냉수가용도를 측정하였다.

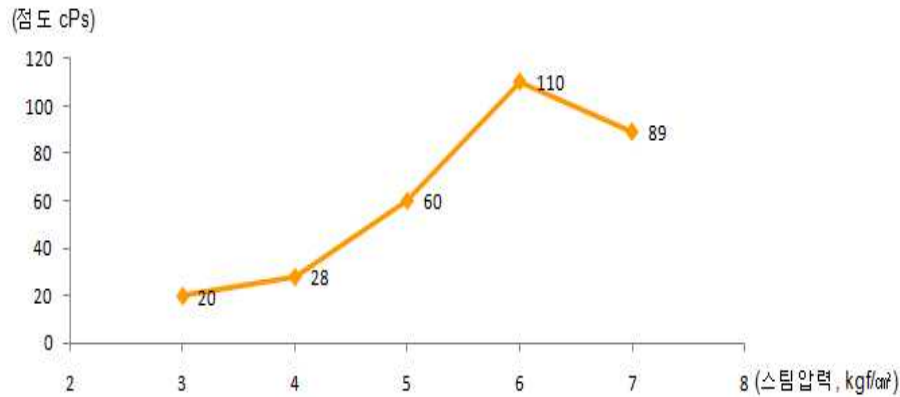


Fig. 2-53. Viscosity changes of rice cold water swelling starch by steam pressure

스팀 압력별 RCWS의 점도 변화를 관찰하였다. 처음 원료로 사용한 효소처리 일반 쌀전분의 경우 슬러리 농도 6%로 점도를 측정하였을 때 8 cPs였다. 2-fluid nozzle에 스팀과 전분 반응에서 스팀압력 3kgf/cm²(145°C), 4kgf/cm²(150°C), 5kgf/cm²(155°C)에서 반응 했을 때 6% 슬러리로 점도를 확인한 결과 각각 20, 28, 60cPs로 점도 상승이 있었으나 스팀압력 6kgf/cm²(160°C)에서 110cPs의 가장 높은 점도를 나타내었다. 스팀압력이 7kgf/cm²(165°C)에서는 분무 시 노즐에서 소량의 호액이 발생했고 점도가 낮아 졌다. 이유는 전분의 상변화 중 팽화(Swelling)와 호화(gelatinization)의 임계점을 벗어났기 때문으로 생각된다. 냉수가용성 전분의 점도 발현 원리로는 생전분(native starch)에서 전분입자는 결정성을 지니고 있으며 열에너지에 의해 팽화되면서 전분입자가 결정성을 잃고 무르게 된다. 이렇게 팽화된 전분입자는 주변의 물을 스펀지처럼 빨아들면서 점도가 발현되게 된다. 이러한 원리로 스팀 압력별 점도 변화를 관찰했을 때 캡 높이 60mm, 캡 내경/토출구 4/2.5mm 조건하에서 최대 점도를 나타내었던 스팀압력 6kgf/cm²(160°C)의 조건으로 쌀 전분을 분무했을 때 최대 팽화조건임을 확인 할 수 있었다.

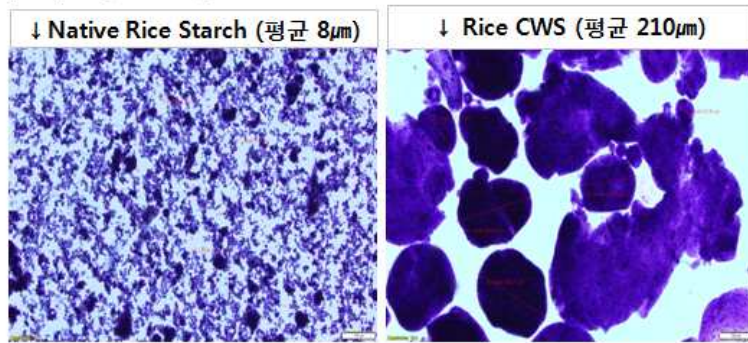
다. 쌀 기반 냉수가용성 전분 시제품 생산 및 물성 분석

위의 생산 조건 최적화에서 도출된 조건으로 아래와 같이 쌀 CWS전분 시제품을 생산하였다.



Fig. 5-53. Prototype of rice cold water swelling starch (RCWS)

[현미경 사진_X100]



[폴림성 사진(30분 정치)]



Fig. 2-54. Observation of microscope(x100) and dispersibility of rice CWS

100배율 현미경 관찰결과 생쌀전분의 평균 입자 사이즈는 평균 8 μ m였고 스팀압력 6kgf/cm²로 생산된 쌀 CWS전분(RCWS) 시제품의 평균 입자 사이즈는 210 μ m로 약 26배 입자 사이즈가 증가했다. 앞서 기술했듯이 팽화되면서 점도가 상승하는 것과 일치하는 관찰결과를 얻을 수 있었다. 이어서 생쌀전분과 RCWS를 6% 슬러리로 제조하여 30분간 정치 후 층분리를 관찰하였을 때 결정성을 띄는 생쌀전분의 경우 시간이 지났을 때 물과 전분의 층분리가 일어나지만 RCWS의 경우 상온의 물에 용해되어 수분을 흡수해 점도를 나타내는 성질로 인해 층분리가 일어나지 않는 것을 관찰할 수 있었다.

Table 2-17. Results of measurement of water absorption and cold water dispersibility of native rice starch and RCWS

| 전분 | 수분흡수력(g/g) | 냉수가용도(%) |
|------|------------|----------|
| 생쌀전분 | 0.5 | 5 |
| RCWS | 9 | 92 |

냉수가용성 전분은 주변의 수분을 흡수해 점도가 발현되기 때문에 수분 흡수 능력과 용해성이 증가하게 된다. 수분흡수력은 전분을 물에 풀어 일정시간 동안 방치한 뒤 분리된 수분을 제외하고 전분이 얼마의 수분을 포집하고 있는 것 인가를 g 수분/g 전분으로 표시한 값이고 용해성도 마찬가지로 원심분리 후 용해되지 않고 침전된 양을 용해도%로 표시한 것이다. 생쌀전분은 용해되지 않은 결정성으로 인해 수분흡수력 0.5g/g, 용해도 5%의 결과를 얻었고 RCWS의 경우 팽화되어 수분을 포집할 수 있는 능력이 있기 때문에 수분흡수력이 기존 생쌀전분 대비 18배 높아진 9g/g, 냉수가용도 역시 18.4배 높아진 92%를 나타내었다.

라. 쌀 기반 냉수가용성 전분 시제품 응용실험

쌀 냉수가용성 전분 물성 분석 중 수분흡수력과 용해성이 좋았기 때문에 특성을 잘 살릴 수 있는 제품 중 콩국수와 핫초코 분말에 쌀 냉수가용성 전분(RCWS)을 첨가하여 테스트를 진행하였다. 일반 시판 콩국수 국물 분말의 경우 조리 후 시간이 지나면 콩국수 분말이 침전되어 외관상 좋지 않거나 다시 흔들어줘야 하는 불편함이 있고 핫초코 분말 역시 뭉침(lump)현상이 발생하여 여러 번 저어줘야 하는 불편함이 있다. 이러한 제품에 위의 문제점이 얼마나 개선되

는지 RCWS를 첨가하여 응용실험을 진행하였다.

[콩국수 침전 비교]

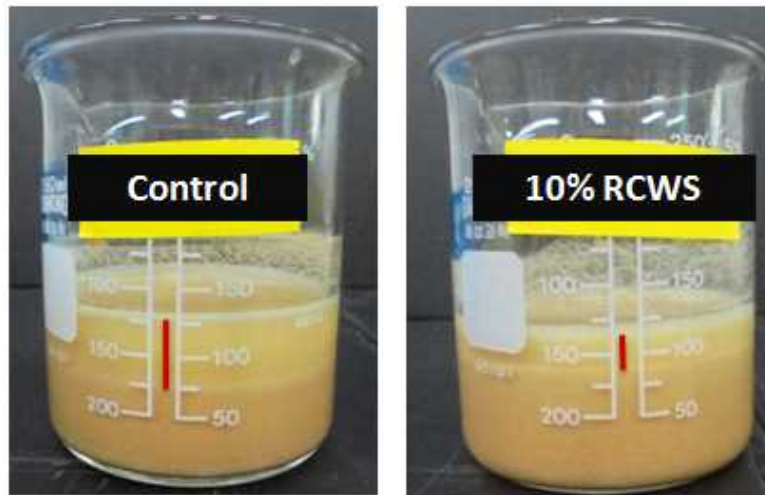


Fig. 2-55. Observing the effects of soybean powder precipitation on RCWS

Table 2-18. Results of RCWS-applied soybean powder precipitation

| 샘플 | 첨가량 (Control:RCWS) | 상등액 높이 비율(%) | 침전층 높이 비율(%) |
|----------------|--------------------|--------------|--------------|
| Control(콩국수분말) | 100 : 0 | 44.44 | 55.56 |
| RCWS | 95 : 5 | 31.65 | 68.35 |
| | 92.5 : 7.5 | 24.45 | 75.55 |
| | 90 : 10 | 22.74 | 77.26 |

콩국수 국물 침전실험의 조건은 시판되는 콩국수 분말을 구입하여 콩국수 분말에 RCWS를 5%, 7.5%, 10%순으로 첨가하였고 450rpm에서 1분간 교반 후 1시간을 방치하고 층분리 높이 (mm)를 측정하여 %로 나타내었다. 실험결과 Control인 시판 콩국수분말은 교반 1시간 경과 후 44%가 분리되었지만 RCWS 5%, 7.5%, 10% 첨가한 실험군에서는 층분리가 각각 32%, 25%, 23% 순으로 첨가량에 비례해서 층분리율이 감소하는 결과를 얻었다.

↓Control



↓5% RCWS

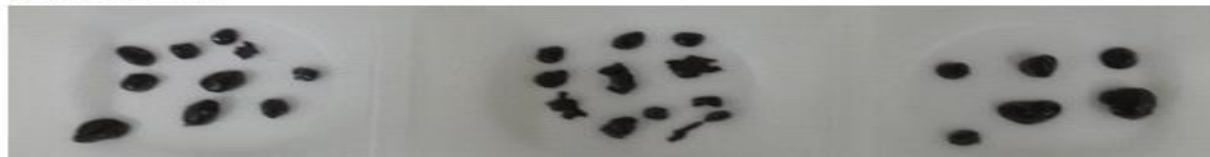


Fig. 2-56. Observation of cocoa powder lumps with RCWS

Table 2-18. Results of RCWS-applied cocoa powder lumping

| 샘플 | 첨가량 (Control:RCWS) | 몽침(lump) 비율(%) |
|----------------|--------------------|----------------|
| Control(코코아분말) | 100 : 0 | 29.94 |
| RCWS | 97.5 : 2.5 | 5.04 |
| | 95 : 5 | 1.95 |

코코아 분말 몽침(lump) 응용실험 역시 시판되는 코코아 분말을 구입하여 코코아 분말에 RCWS를 2.5%, 5% 순으로 첨가하였고 450rpm에서 1분간 교반 후 몽침 lump 덩어리를 체로 분리하여 건조 후 무게를 측정하여 lump%로 결과를 나타내었다. 실험결과로 Control인 시판 코코아 분말만을 넣고 교반했을 때 lump 정도가 30%였지만 RCWS 2.5%, 5% 첨가한 실험군에서는 lump의 정도가 5%, 2% 순으로 첨가량에 비례해서 lump비율이 감소하는 결과를 얻을 수 있었다.

2-fluid nozzle에서 스팀과 전분유액을 반응해 제조한 RCWS는 일반 생쌀전분 대비 수분흡수력과 냉수가용도, 점도가 향상되었고 이러한 특성을 지니고 있기 때문에 식품 중에 첨가하였을 때 이수방지제, 용해분산제, 점도안정제 등으로 사용가능 할 것이라 생각된다.

5-3 요약 및 결론

- 일반적으로 CWS는 원료나 변성여부에 따라 그 물성에 변화를 줄 수 있다. 클린라벨 냉수가용성 전분(CWS) 제조법에는 여러 가지 방법이 있지만 그 중에서 연속성, 손쉬운 분무가 가능한 spray drying법으로 쌀 냉수가용성 전분 시제품(RCWS)을 제조하였다. 또한, CWS에서 중요한 물성으로 판단되는 상온용액에서 점도상승, 냉수가용도, 수분흡수력 등을 측정하여 쌀CWS 시제품의 물성 장점을 확인 할 수 있었다.
- 쌀전분을 활용한 RCWS 제품을 개발하여, 그 사용처 및 용도 등을 다양화 하는 연구를 진행하였으며 분산액의 침전 지연효과, 분말 몽침 방지 등 여러 장점을 확인하였다. 이러한 특성으로 쌀 CWS는 즉석식품, 젤리, 필링, 마요네즈 등 다양한 식품군에 적용될 가능성이 있다고 판단하였다.

제3절. 생리적 기능강화 클린라벨 쌀전분 소재 개발

1. 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 평가 및 쌀전분 기반 기능성 소재 생산을 위한 클린라벨 제조 전략 수립

1-1. 연구방법

가. 쌀 전분 추출 및 대량 시료 확보

- (1) 반응조건 및 공정변수 탐색을 위해 1차년도에는 상업용 쌀전분 시료를 사용함.
- (2) 제 1협동연구기관(경기대)에서 1차년도에 개발한 단백질 분해 효소를 활용한 쌀전분 추출 공정을 기반으로 소화흡수율 저감 기능성 쌀전분 소재 개발에 최적화된 쌀전분 기질의 제조방법을 2차년도에 구축할 계획임.

나. 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 시료 확보 및 평가

- (1) 일반 전분 및 소화흡수율 저감 기능성 전분 시료 확보

(가) 일반 전분

일반 쌀전분은 Sigma-aldrich에서 구입한 것과 (주)대상에서 제공받은 전분을 사용하였음.

(나) 소화흡수율 저감 기능성 전분

소화흡수율 저감 기능성 전분은 RStar80, KRS-3 (대상), Novation 2300 (Ingredion)을 (주)대상에서 제공받았으며, 난소화성 말토덱스트린을 삼양에서 구입하여 사용하였음.

- (2) 전분의 *in vitro* 소화율 평가

(가) 전분의 *in vitro* 소화 특성 분석

Pancreatin (P7545, activity $8 \times \text{USP/g}$, Sigma-Aldrich) 2g을 증류수 24 mL에 넣고 10분간 교반하였음. 이를 $1,500 \times \text{g}$ 로 10분간 원심분리 시킨 후 상층액 20 mL를 취해 증류수 3.6 mL, amyloglucosidase (Sigma-aldrich) 0.4 mL과 혼합하여 효소 용액을 제조하였음. 각각의 전분 시료를 2 mL-microtube에 30 mg씩 넣은 후, sodium acetate buffer (pH 5.2) 0.75 mL에 분산시켰음. 전분 분산액을 사용 직전 10분 동안 37°C 에서 보관하여 해당 온도에 이르게 하였음. 효소 용액 0.75 mL를 각 시료가 담긴 tube에 넣고 37°C shaking incubator에서 240 rpm으로 교반시켜 가수분해 반응을 진행시켜 최종 산물을 포도당 형태로 얻어내었으며, 각 tube를 10

분간 끓여 효소의 가수분해 반응을 정지시킴. 이를 원심 분리하여 상층액에 녹아있는 포도당의 농도를 GOD-POD assay를 이용하여 분석하였음. 가수분해 이전 전분의 양과 가수분해에 의해 생성된 포도당의 양을 비교하여 전분의 소화율을 계산하였음.

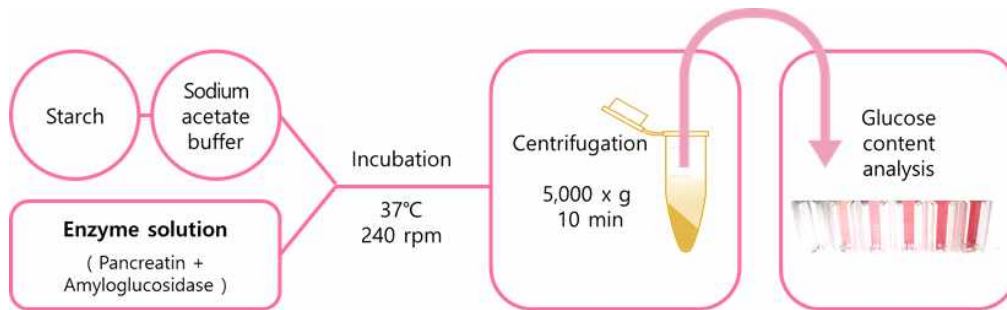


Fig. 3-1. Analysis of *in vitro* digestibility of starch

(나) Englyst법을 기반으로 한 전분의 소화 유형 분석

Englyst법은 전분 및 전분질 식품의 *in vitro* 소화 특성을 분석하는 대표적인 방법으로, 지소화성 전분(slowly digestible starch)의 함량 측정에 최적화되어 있는 분석법임. 가수분해에 소요된 시간에 따라 속소화성 전분(rapidly digestible starch, RDS), 지소화성 전분(slowly digestible starch, SDS) 및 난소화성 전분(저항전분, resistant starch, RS)의 함량을 결정하였음. 10분간 효소 반응시켜 생성된 글루코스의 양으로 RDS를 정의하여 계산하며, SDS의 분율은 10분과 240분 사이의 반응에서 가수분해된 글루코스의 양으로 계산하였음. 240분 이후에도 가수분해되지 않은 양을 RS로 정의하였음.

(다) 전분의 cooking 소화율 평가

각 전분의 cooking 소화율을 평가하기 위해서, 전분 시료를 2 mL-microtube에 30 mg씩 칭량 후 sodium acetate buffer (pH 5.2) 0.75 mL에 분산시켰음. 이를 vortexing 하며 10분간 끓여 소화시킨 후, 10분 동안 37° C에서 보관하여 해당 온도에 이르게 한 뒤, (가) 및 (나)에 기술한 과정과 동일하게 소화율 및 각획분의 함량을 계산하였음.

다. 최적 반응 지질 탐구 및 최적 물리적 반응 탐구

(1) 재료 및 방법

(가) 재료

본 실험에 사용된 쌀전분은 씨그마아드리치에서 구입, 옥수수전분은 CJ 제일제당(주)에서 구입하여 사용하였음. 반응에 사용된 지질은 포도씨유(CJ 제일제당(주)), 올리브유(Cavanna oil), 아마씨유((주)미가촌), 팜유(롯데푸드(주)), 버터(롯데푸드(주))를 이용하였음.

(나) 방법

① 전분-지질 복합체 반응

아밀로오스-지질 중합체를 만들기 위해 전분 중량 대비 2% 지질을 첨가 후 Kitchen-Aid로 30분간 반응하여 아밀로오스-지질 중합체를 만들어 사용하였음.

② 열수처리

쌀전분 및 옥수수전분의 지질 복합체 시료 250 g과 distilled water 750 g을 혼합하여 water bath 교반기에 넣어 25, 50, 75, 90℃에서 300 rpm으로 3시간 동안 교반 후 동결건조하여 사용하였음.

③ 입도 분포

쌀전분과 옥수수전분의 입도 분포는 입도기(Laser Particle size analyzer, CILAS 1190, Madison, WI, USA)를 이용하여 분석하였고, 분산용매로 증류수를 사용하였음.

④ 아밀로오스-지질 중합체 형성도(complex index (C.I.))

이 방법은 전분과 지질이 반응하지 않은 전분의 양을 알아봄으로써 amylose-lipid 중합체 형성도를 알 수 있음. Iodine solution은 potassium iodine 2g과 I₂ 1.3g을 distilled water 50ml에 2시간 녹인 후 최종 부피가 100ml가 되도록 distilled water를 넣어줌. 시료 30mg을 dimethyl sulfoxide (DMSO) 5ml에 충분히 녹여준 뒤, distilled water 15ml을 가하여 희석하고 3000rpm으로 15분간 원심분리 후, 상층액에 iodine solution을 0.2ml을 넣어 20분 후 645nm에서 흡광도를 측정하였음. Complex index (C.I.) 값은 아래 식을 통해 얻음.

$$\text{Complex index (\%)} = \{(\text{Absorbance of control} - \text{Absorbance of sample}) / \text{Absorbance of control}\} * 100$$

⑤ RVA 호화특성

지질 복합체의 호화특성을 Rapid Visco Analyzer (RVA-Super4, Newport Scientific, NSW, Australia)를 이용하여 측정하였음. 각 시료는 건물 기준으로 14% 수분함량이 되도록 제조하였으며, 측정온도는 1분간 50℃를 유지하고 95℃까지 12 °C/min의 속도로 온도를 상승시킨 후 2분 30초 동안 95℃를 유지, 12 °C/min의 속도로 50℃까지 온도를 하강시킨 후 50℃에서 2분간 유지하여 점도곡선을 얻었음. 얻어진 점도 곡선으로부터 최고점도, 최저점도, 최종점도, 호화개시온도를 측정하고 이들 측정치로부터 setback과 breakdown 값을 구하였음.

라. 식품용 β -amylase계 효소의 쌀 전분 적용시험을 통한 반응조건 및 반응속도 탐색

(1) 쌀 전분과 β -amylase 반응 조건 탐색

(가) 효소 반응을 위한 쌀전분 전처리 방법

β -amylase와의 Sigma-aldrich에서 구입한 쌀전분을 사용하였음. 전분을 완전히 용해시키기 위해서, 전분 0.05 g을 90% DMSO 10 mL에 분산시킨 뒤 teflon jar에 넣고 700 W microwave에서 30초간 가열하여 입자 구조를 완전히 파괴하였음. 전분 용액에 에탄올 30 mL을 가하여 침전시킨 뒤, 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 회수한 침전물을 70% 에탄올 30 mL에 재분산시켜, 사용 직전까지 냉장보관하였음.

(나) 식품용 β -amylase 적용 조건 탐색을 위한 쌀전분과 β -amylase 반응 시험

적용 조건 탐색을 위한 β -amylase는 megazyme에서 구입하여 사용하였으며 (E-BARBL-100KU, 10000 U/mL), 효소 용액 내 염류 및 불순물을 제거하기 위하여 sodium acetate buffer (20 mM, pH 6.0)에 일정 시간 투석한 뒤 사용하였음. ①에서 제조한 전분 분산액을 3000 rpm에서 10분간 원심분리하여 침전물을 회수한 뒤, 에탄올을 증발시킴. 회수된 전분 0.6 g을 60 mL의 sodium acetate buffer (20 mM, pH 6.0)에 완전히 녹인 뒤, 50° C 항온수조에 보관하여 해당 온도에 이르게 하였음. β -amylase를 100 U/g-starch 수준이 되도록 첨가하여 50° C에서 stirring하며 특정 시간동안 반응시켰으며, 끓는 물에 10분간 정치하여 효소 반응을 정지시켰음.

(다) 클린 라벨 제조 공정 수립을 위한 조건 시험

쌀전분에 3차 증류수를 가하여 현탁액을 제조한 뒤, 85° C 항온수조에서 30분간 stirring하여 호화를 유도하였음. 이를 50° C 항온수조에 보관하여 해당 온도에 이르게 한 뒤, β -amylase를 첨가하여 50° C에서 stirring하며 특정 시간동안 반응시켰음. 끓는 물에 10분간 정치하여 효소 반응을 정지시켰음.

(2) 쌀전분에 대한 β -amylase 효소의 반응도 측정

(가) reducing value 측정

β -amylase 반응 산물인 maltose의 생성량을 DNS법으로 측정하였음. 효소 반응 전 후의 전분 용액 (또는 원심분리 후 상층액)을 취하여 희석한 시료 500 μ L에 DNS 시약 500 μ L를 더하여 100° C로 5분간 가열하여 반응시킨 뒤, 얼음에 10분간 정치하여 반응을 정지시킨 후 575 nm에서의 흡광도를 측정하였음. 측정값을 maltose 농도별 (0.0-1.0 mg/mL 범위) 흡광도의 standard curve ($y=1.3065x - 0.1146$, $r^2=0.999$)와 비교하여 최종 농도를 구하였음.

(나) 총당 정량

β -amylase 반응 전 후의 전분 용액을 취하여 희석한 시료 내의 총당 함량을 phenol-sulfuric 법으로 정량하였음. 시료 1 mL, 5% phenol 용액 1 mL, 진한 황산 5 mL을 혼합하여 30분간 정치시킨 후 486 nm에서의 흡광도를 측정하였음. 측정값을 glucose 농도별 (0.0-0.2 mg/mL 범위) 흡광도의 standard curve ($y=5.1094x+0.0083$, $r^2=0.999$)와 비교하여 최종 농도를 구하였음.

(3) 쌀전분과 β -amylase 반응 산물의 특성 분석

(가) β -amylase 가수분해 반응 산물의 회수

(1)(나) 또는 (1)(다)에 기술된 바에 의해 생성된 β -amylase 반응 산물을 3000 rpm으로 10분간 원심분리하여 회수한 뒤 증류수로 세척하는 과정을 2회 거쳐 동결건조하였음. 이를 막자사발을 이용하여 갈고, 80 mesh sieve를 통과시켜 분석에 사용하였음. 농도별 aqueous ethanol에 대한 용해도 차이를 비교하기 위해서, (2)(나) 또는 (1)(다)에 기술된 바와 같이 반응을 정지시킨 뒤 반응 용매의 3배 부피에 해당하는 100% 또는 50% Ethanol을 첨가하여 침전을 유도하였음. 이를 3000 rpm으로 10분간 원심분리하여 회수하는 과정을 2회 반복하고, 에탄올을 증발시킨 뒤 동결건조 하였음. 건조한 전분은 막자사발을 이용하여 갈고, 80 mesh sieve를 통과시켜 시료로 사용하였음.

(나) β -amylase 처리 전분 및 β -limit dextrin의 가지사슬 길이 분포 분석

가지사슬 길이 분포 분석을 위하여 전분 시료를 debranching하였음. 전분을 40 mM sodium acetate buffer (pH 4.0)에 0.5% (w/v)가 되도록 분산시킨 뒤 vortexing하며 끓여 완전한 용액 상태로 제조하였음. Pullulanase (E-PULBL, Megazyme)을 2500 U/10 mg-starch 수준이 되도록 첨가한 뒤, 40° C 항온수조에서 120 rpm으로 교반하며 24시간동안 반응시켰음. 이를 10분간 끓여 반응을 정지시킨 후, pullulanase를 0.4 U/10mg-starch 수준으로 첨가하여 동일 조건에서 24시간동안 추가 반응시켰음. 이를 10분간 끓여 효소 반응을 정지시킨 후, 0.45 μ m membrane filter를 통과시켜 CarboPac PA200 음이온 교환 컬럼 (250×3 mm; Dionex, Sunnyvale, CA, USA)이 연결된 고성능액체크로마토그래피로 분석하였음 (Metrohm 940 Professional IC Vario system). 100 mM NaOH 용액에 대한 600 mM Sodium acetate의 농도를 시간대별로 증가시켜 0.5 mL/min의 속도로 흘려보내며 시료의 가지 사슬 길이 분포를 분석하였음.

1-2. 연구결과

가. 쌀 전분 추출 및 대량 시료 확보

(1) 반응조건 및 공정변수 탐색을 위해 1차년도에는 상업용 쌀전분 시료를 사용함.

(2) 사용한 쌀전분 시료의 *in vitro* 소화율은 Table 3-1, 입도분석 결과는 Table 3-3, 분지사슬

분포도는 Fig. 3-12 (b)에 나타내었음.

나. 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 시료 확보 및 평가

(1) 쌀전분의 *in vitro* 소화율 평가

곡물 유래의 A-type 전분들의 경우, 생전분에서 높은 SDS를 가지는 것으로 알려져 있음. 본 연구에서 변형시키지 않은 일반 쌀전분의 소화율을 분석한 결과, 기존 연구와 마찬가지로 40% 이상의 높은 SDS 함량을 나타내었으며, 각 분율에서 2종의 쌀전분이 서로 비슷한 수준의 함량을 나타내었음.

Table 3-1. Contents of RDS, SDS, and RS of commercial rice starches

| Sample | Digestibility | | | Cooking digestibility | | |
|---------------|---------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|
| | RDS (%) | SDS (%) | RS (%) | RDS (%) | SDS (%) | RS (%) |
| Rice starch 1 | 27.0±0.8 | 43.9±3.5 | 29.1±2.7 | 51.9±1.6 | 17.5±0.7 | 30.6±2.3 |
| Rice starch 2 | 29.3±1.8 | 46.2±0.2 | 24.5±2.0 | 58.9±1.2 | 14.3±1.2 | 26.8±2.4 |

전분은 대부분 식품의 제조 및 조리 과정에서 가열에 의해 호화된 상태에서 섭취되므로, 전분을 호화시킨 뒤 cooking 소화율을 함께 측정하였음. 전분은 호화에 의해 입자의 구조가 파괴되며, 분자의 배열 및 정렬도에 변화가 유발되어 보다 느슨한 형태의 배열을 가지게 됨. 그 결과, 생전분 대비 RDS가 2배 가까이 증가하였으며 RS 함량은 호화에 의해 유의적인 증감이 관찰되지 않았음. SDS가 대부분 RDS의 구조로 전환된 것으로 판단되었음.

(2) 기존 소화흡수율 저감 기능성 전분의 *in vitro* 소화율 평가

RStar80은 생전분 상태에서는 86.5%의 매우 높은 RS 함량을 나타내었으며, 가수분해 반응 초기 10분동안은 소화되지 않는 뛰어난 저소화성을 나타내었음. cooking 이후 RDS가 약 50% 수준으로 증가하는 결과를 나타내었으며 RS 함량 또한 42.0%로 크게 감소하였음. 이는 생전분 및 기타 기능성 전분 대비 높은 RS 함량이었으나, 생전분 대비 큰 감소폭은 RStar80의 RS가 가열에 의해 쉽게 소화되는 형태로 바뀌는 불안정한 구조를 가지고 있음을 시사하였음. KRS-3 전분 및 Novation 2300 전분은 생전분 상태에서 쌀전분과 비슷하거나 약간 높은 함량의 SDS 및 RS를 가졌음. 해당 두 전분의 RS 함량은 cooking 이후에도 비슷한 수준으로 유지되었으나, SDS 구조가 대부분 RDS로 전환된 것으로 여겨짐. 즉 RS의 구조는 열에 안정하지만 SDS는 단순 가열에 의해 쉽게 소화되는 불안정한 구조를 가지고 있다고 판단됨.

난소화성 말토덱스트린의 경우, 전분을 원료로 하였으나 전분의 가소화성 부분이 이미 대부분 제거되어 있는 상태이기 때문에 일반적인 amylase 계열의 효소에 의해 분해될 수 있는 구조가 거의 남아있지 않음. 따라서 본 연구의 측정법에서 90% 이상의 매우 높은 RS 함량을 가

지는 것으로 나타났으며, 이러한 특성은 가열 후에도 동일하게 유지되었음. 본 연구에서 사용한 전분들은 난소화성 또는 지소화성의 기능성을 특성으로 하는 전분들로, 해당 전분들의 소화율 특성을 기준으로 하여 2차년도 개발 전분 소재의 소화율 목표치를 설정하고자 하였음. 일부 전분의 RS는 호화 이후에도 비슷한 함량이 유지되었으나, SDS는 대부분 열에 취약하여 호화에 의해 큰폭으로 감소하여 일반 생전분과 비슷한 수준에 불과하였음. 따라서 열에 안정한 구조를 가지는 SDS 연구 개발의 필요성이 강조되었음. 기존 소화흡수율 저감 기능성 전분 및 쌀전분의 *in vitro* 소화율 측정 결과를 바탕으로 하여, 쌀전분 기반 SDS 및 RS의 개발 목표치를 각각 18%, 40% 이상 수준으로 설정하고자 하며, 해당 수치는 cooking 이후의 측정치를 기준으로 함.

Table 3-2. Contents of RDS, SDS, and RS of commercial low-digestible starches

| Sample | digestibility | | | cooking digestibility | | |
|----------------------------------|---------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|
| | RDS (%) | SDS (%) | RS (%) | RDS (%) | SDS (%) | RS (%) |
| RStar80 | 0.0±0.0 | 13.5±1.2 | 86.5±1.2 | 49.5±0.9 | 8.4±1.8 | 42.0±0.9 |
| KRS-3 | 24.1±1.0 | 39.3±1.1 | 36.6±0.9 | 49.5±3.3 | 14.1±0.2 | 36.4±3.1 |
| Novation 2300 | 29.7±3.2 | 41.8±2.4 | 28.5±2.1 | 55.8±3.3 | 15.1±2.4 | 29.1±2.7 |
| Digestion-resistant maltodextrin | 1.8±0.2 | 4.6±0.7 | 93.6±0.8 | 1.4±0.1 | 5.2±0.6 | 93.4±0.5 |

다. 지질 복합체 형성을 위한 쌀 전분의 효소적·물리적 변형 조건 탐색

(1) 입도 분포

쌀전분과 옥수수전분의 입도 분포는 Table 4-3에 나타냈음. 쌀전분은 4.75 μ m를 나타냈으며, 옥수수전분은 14.79 μ m로 쌀전분에 비해 약 3배 큰 전분 분포를 보임.

Table 3-3. Particle size distribution of rice starch and corn starch

| Sample | unit: μ m | | | |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| | Diameter at 10% | Diameter at 50% | Diameter at 90% | Mean diameter |
| Rice starch | 1.82±0.02 | 4.64±0.02 | 7.65±0.06 | 4.75±0.01 |
| Corn starch | 5.42±0.07 | 15.06±0.02 | 22.87±0.02 | 14.97±0.02 |

(2) 최적 반응 지질 탐구

(가) 아밀로오스-지질 중합체 형성도(complex index (C.I.))

쌀전분과 옥수수전분의 아밀로오스-지질 중합체 형성도는 Table 3-4에 나타냄. 아밀로오스-지질 중합체는 쌀전분의 경우 포도씨유와 반응 시 19.23%, 올리브유와 반응 시 38.08%, 아마씨

유는 25.20%, 팜유는 37.00%, 버터는 36.94%가 형성 되었으며, 옥수수전분는 포도씨유가 27.38%, 올리브유가 43.37%, 아마씨유는 36.67%, 팜유는 40.59%, 버터는 44.45%가 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 이후 최적 물리적 반응 탐구에서는 아밀로오스-지질 중합체 형성도가 높았던 올리브유, 팜유, 버터를 선택하여 실험을 진행하였음.

Table 3-4. Complex index values (%) of starch-lipid complex according to the oil type

| Sample | Grape seed oil (%) | Olive oil (%) | Flaxseed oil (%) | Palm oil (%) | Butter (%) |
|-------------|-----------------------|------------------|---------------------|-----------------|---------------|
| Rice starch | 19.23±0.06 | 38.08±0.09 | 25.20±0.02 | 37.00±0.05 | 36.94±0.05 |
| Corn starch | 27.38±0.03 | 43.37±0.04 | 36.67±0.11 | 40.59±0.04 | 44.45±0.03 |

(나) RVA 호화특성

Native 전분과 전분-지질 복합체의 RVA 호화특성 중 쌀전분을 Table 3-5에, 옥수수전분을 Table 3-6에 나타냈고, 쌀전분의 RVA pasting curve를 Fig. 3-2에 옥수수전분의 RVA pasting curve를 Fig. 3-3에 나타내었음. 쌀전분과 옥수수 전분 모두 전분-지질 복합체를 형성하면 최고점도, 최저점도, 최종점도가 낮아지는 결과를 보였으며, 호화 개시온도는 더 낮아지는 것을 확인하였음. 아밀로오스에 의한 노화 정도를 알아볼 수 있는 setback 값은 쌀전분의 경우 포도씨유, 팜유, 버터는 control에 비해 낮아졌지만 올리브유와 아마씨유는 증가하였음. 옥수수전분도 쌀전분과 마찬가지로 포도씨유, 팜유, 버터는 낮아졌고 올리브유와 아마씨유는 증가하는 결과를 보였음.

Table 3-5. RVA pasting parameters of rice starch-lipid complex samples

| Lipid | Viscosity (cp) | | | | | Pasting temperature (°C) |
|---------------|----------------|------------------|-----------------|---------|-----------|--------------------------|
| | Peak viscosity | Trough viscosity | Final viscosity | Setback | Breakdown | |
| Control | 2319±25 | 1895±63 | 2950±46 | 1055±28 | 420±35 | 77.81±0.48 |
| Rice starch | | | | | | |
| Grapeseed oil | 2271±3 | 1764±19 | 2804±13 | 1040±6 | 508±16 | 76.60±0.00 |
| Olive oil | 2269±4 | 1735±17 | 2792±40 | 1057±23 | 534±21 | 76.28±0.46 |
| Flaxseed oil | 2280±30 | 1725±4 | 2786±22 | 1092±32 | 566±27 | 76.68±0.08 |
| Palm oil | 2259±6 | 1770±24 | 2751±33 | 981±8 | 489±30 | 76.63±0.04 |
| Butter | 2279±3 | 1794±3 | 2796±23 | 1002±26 | 485±0 | 76.63±0.11 |

Table 3-6. RVA pasting parameters of corn starch-lipid complex samples

| Lipid | Viscosity (cp) | | | | | | Pasting temperature (°C) |
|---------------------------|----------------|------------------|-----------------|---------|-----------|------------|--------------------------|
| | Peak viscosity | Trough viscosity | Final viscosity | Setback | Breakdown | | |
| Corn starch Control | 2556±1 | 1728±7 | 2623±7 | 895±14 | 828±6 | 78.35±0.07 | |
| Corn starch Grapeseed oil | 2445±9 | 1580±32 | 2461±7 | 882±25 | 865±23 | 77.95±0.49 | |
| Corn starch Olive oil | 2469±4 | 1612±8 | 2527±3 | 916±11 | 858±4 | 77.48±0.04 | |
| Corn starch Flaxseed oil | 2441±1 | 1492±4 | 2453±6 | 961±10 | 949±3 | 77.48±0.04 | |
| Corn starch Palm oil | 2445±6 | 1656±13 | 2488±21 | 832±7 | 790±8 | 77.85±0.57 | |
| Corn starch Butter | 2424±8 | 1643±31 | 2476±1 | 833±30 | 781±23 | 77.43±0.04 | |

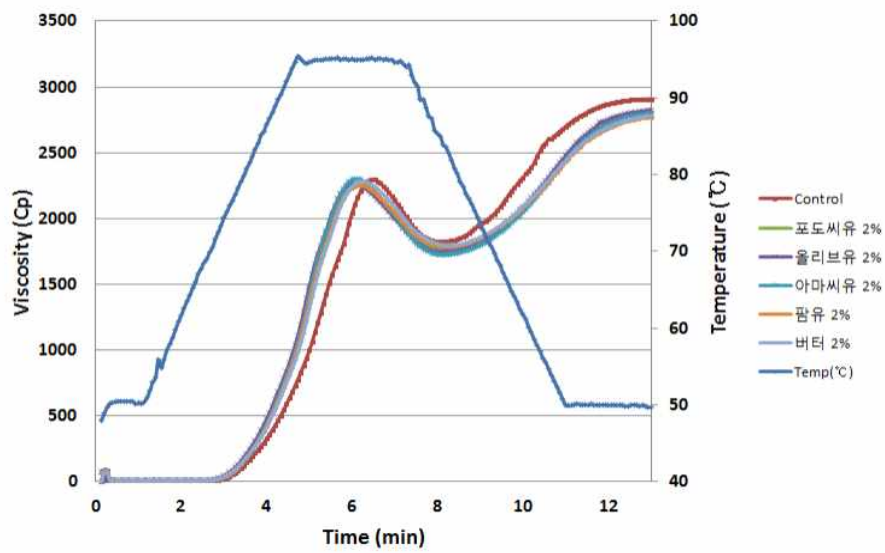


Fig. 3-2. RVA pasting curves of rice starch-lipid complex samples

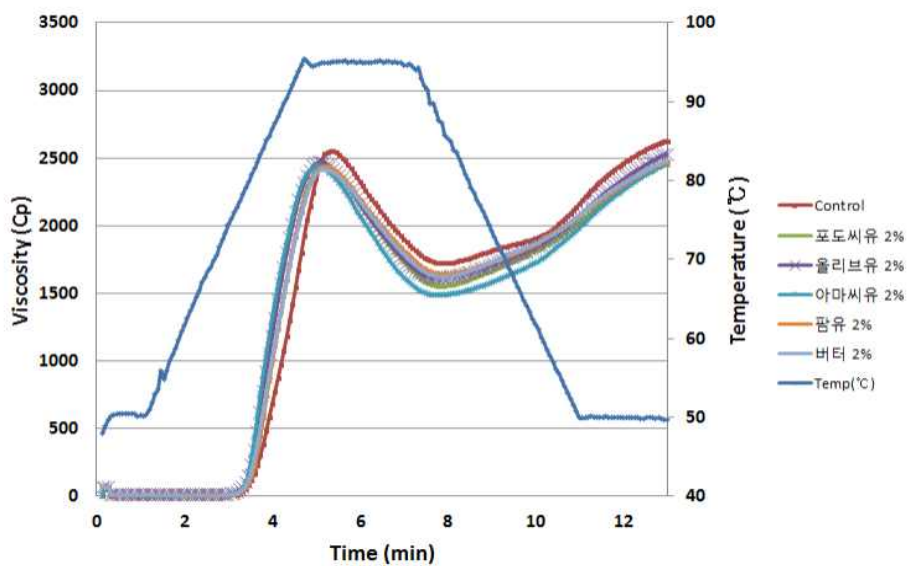


Fig. 3-3. RVA pasting curves of corn starch-lipid complex samples

(3) 최적 물리적 반응 탐구

(가) 아밀로오스-지질 중합체 형성도(complex index, C.I.)

쌀전분과 옥수수전분의 아밀로오스-지질 중합체 형성도는 Table 3-7에 나타내었음. 모든 처리구에서 75°C와 90°C 열수 처리한 경우 열수 처리하지 않은 처리구보다 낮은 아밀로오스-지질 중합체가 형성되었다. 이는 고열의 열수 처리 과정에서 전분이 호화되어 아밀로오스의 구조가 풀리면서 형성된 아밀로오스-지질 중합체가 풀어진 것으로 사료됨. 반면 호화 온도 이전 온도인 25°C와 50°C의 경우 대부분의 처리구에서 열수 처리 하지 않은 시료보다 높은 아밀로오스-지질 중합체를 보였으나, 옥수수전분에 팜유와 버터를 반응하고 50°C에서 열수 처리한 시료의 경우에는 열수 처리하지 않은 시료보다 낮은 값을 나타냈음.

Table 3-7. Complex index values between starch and lipids according to hydrothermal treatment

| | | | | unit: % |
|-----------|------------------|-------------|-------------|---------|
| Lipid | Temperature (°C) | Rice starch | Corn starch | |
| Olive oil | – | 38.1±0.1 | 43.4±0.0 | |
| | 25 | 46.6±0.0 | 51.0±0.0 | |
| | 50 | 46.6±0.1 | 54.7±0.0 | |
| | 75 | 31.0±0.0 | 23.4±0.0 | |
| | 90 | 21.9±0.0 | 15.6±0.1 | |
| Palm oil | – | 37.0±0.0 | 40.6±0.0 | |
| | 25 | 48.0±0.0 | 55.8±0.0 | |
| | 50 | 46.8±0.0 | 19.5±0.0 | |
| | 75 | 31.0±0.1 | 23.9±0.2 | |
| | 90 | 24.4±0.1 | 27.1±0.2 | |
| Butter | – | 36.9±0.1 | 44.5±1.0 | |
| | 25 | 41.5±0.1 | 45.9±0.2 | |
| | 50 | 37.5±0.1 | 19.9±0.2 | |
| | 75 | 28.9±0.1 | 19.5±0.1 | |
| | 90 | 23.3±0.1 | 17.3±0.2 | |

(나) RVA 호화특성

쌀전분과 이의 지질 복합체에 열수 처리한 시료의 RVA 호화특성을 Table 3-8에, 옥수수전분과 이의 지질 복합체에 열수 처리한 시료의 RVA 호화특성을 Table 3-9에 나타냈고, 쌀전분과 올리브유 반응 후 열수 처리한 지질 복합체의 RVA pasting curve를 Fig. 3-4에, 팜유와 반응 후 열수 처리한 지질 복합체의 RVA pasting curve를 Fig. 3-5에, 버터와 반응 후 열수 처리한 지질 복합체의 RVA pasting curve를 Fig. 3-6에 나타냈으며, 옥수수전분과 올리브유 반응

후 열수 처리한 지질 복합체의 RVA pasting curve를 Fig. 3-7, 팜유와 반응 후 열수 처리한 지질 복합체의 RVA pasting curve를 Fig. 3-8, 버터와 반응 후 열수 처리한 지질 복합체의 RVA pasting curve를 Fig. 3-9에 나타냈으며, 90℃에 열수 처리한 시료는 Fig. 3-10에 따로 나타냈음.

쌀전분의 경우 호화 온도 이전인 25℃와 50℃ 열수 처리에서는 최고점도, 최종점도, setback 값이 열수처리하지 않은 처리구보다 올라간 반면 호화 온도 이상인 75℃와 90℃ 열수 처리에선 최고점도, 최종점도, setback 값이 낮아진 것을 확인 할 수 있었음. 옥수수 전분과 올리브유를 반응한 경우 모든 열수 처리구에서 최고점도, 최저점도, 최종점도, setback 값이 열수 처리하지 않은 처리구 보다 높은 점도를 나타냈으며, 팜유와 버터의 경우 75℃에 열수 처리한 경우 최저점도, 최종점도, setback 값이 낮아진 것을 확인하였다. 90℃에 열수 처리한 경우에는 RVA 호화 특성상 일정한 패턴을 보이지 않는 것으로 나타남.

Table 3-8. RVA pasting parameters of rice starch-lipid complex samples according to hydrothermal treatment

| Lipid | Temp. (°C) | Viscosity (cP) | | | | | Pasting temp. (°C) | |
|-------------|------------|----------------|------------------|-----------------|---------|-----------|--------------------|------|
| | | Peak viscosity | Trough viscosity | Final viscosity | Setback | Breakdown | | |
| Rice starch | - | 2308 | 1879 | 2972 | 1093 | 430 | 76.8 | |
| | - | 2272 | 1769 | 2945 | 1176 | 503 | 75.9 | |
| | Olive oil | 25 | 2486 | 1727 | 3068 | 1341 | 759 | 75.1 |
| | 50 | 2615 | 1842 | 3174 | 1332 | 774 | 75.2 | |
| | 75 | 1767 | 1611 | 2465 | 854 | 156 | 84.9 | |
| | 90 | 1127 | 1061 | 1716 | 655 | 66 | 93.6 | |
| | - | 2241 | 1758 | 2871 | 1113 | 483 | 75.9 | |
| | Palm oil | 25 | 2560 | 1726 | 3029 | 1303 | 834 | 75.1 |
| | 50 | 2634 | 1796 | 3083 | 1287 | 838 | 75.2 | |
| | 75 | 1621 | 1494 | 2327 | 834 | 128 | 74.3 | |
| 90 | 1246 | 1170 | 1733 | 564 | 76 | 72.4 | | |
| Butter | - | 2210 | 1671 | 2771 | 1100 | 539 | 76.1 | |
| | 25 | 2588 | 1631 | 2942 | 1311 | 957 | 73.3 | |
| | 50 | 2641 | 1757 | 3010 | 1253 | 884 | 75.1 | |
| | 75 | 1684 | 1502 | 2334 | 832 | 182 | 85.4 | |
| | 90 | 1300 | 1249 | 1858 | 609 | 51 | 56.4 | |

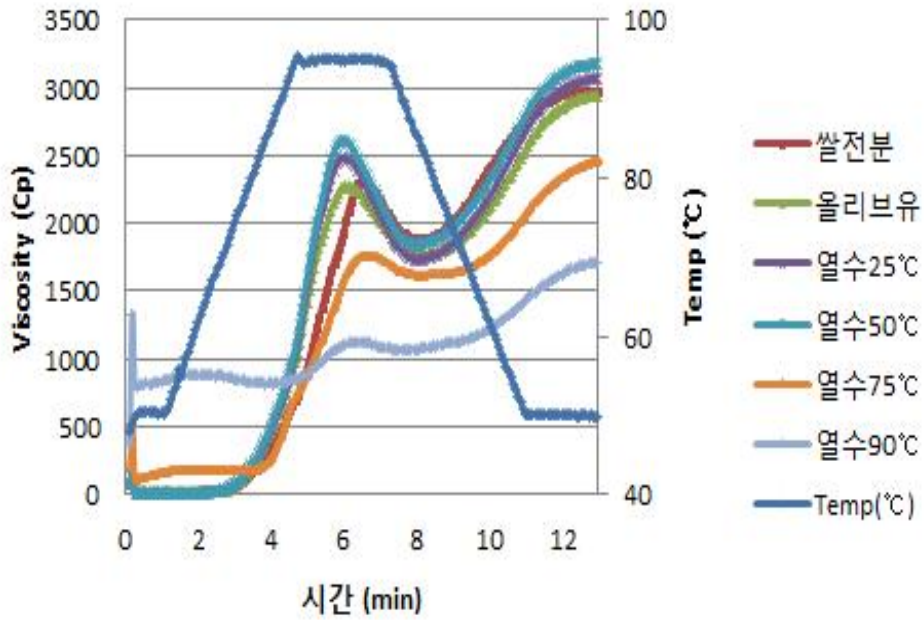


Fig. 3-4. RVA pasting curves of rice starch-olive oil complex samples

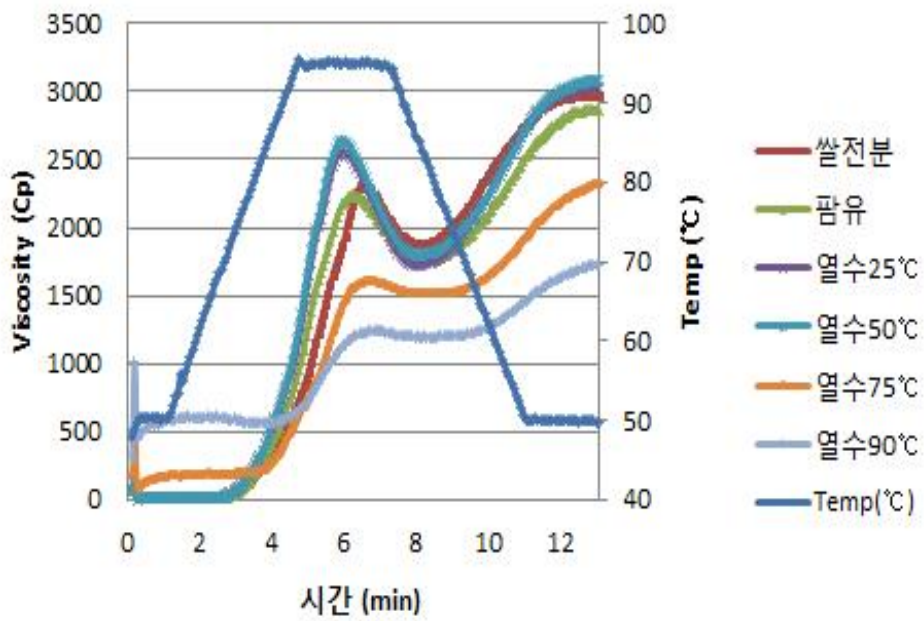


Fig. 3-5. RVA pasting curves of rice starch-palm oil complex samples

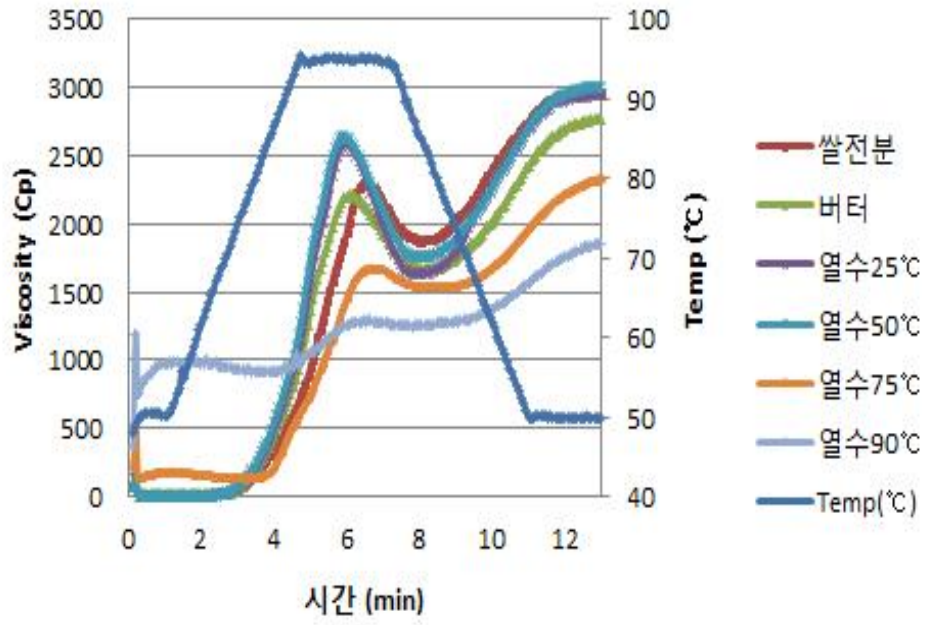


Fig. 3-6. RVA pasting curves of rice starch-butter complex samples

Table 3-9. RVA pasting parameters of corn starch-lipid complex samples according to hydrothermal treatment

| Lipid | Temp. (°C) | Viscosity (cP) | | | | | | |
|-------------|------------|----------------|------------------|-----------------|---------|-----------|--------------------|------|
| | | Peak viscosity | Trough viscosity | Final viscosity | Setback | Breakdown | Pasting temp. (°C) | |
| Corn starch | - | 2577 | 1716 | 2653 | 937 | 861 | 77.6 | |
| | - | 2437 | 1489 | 2565 | 1077 | 949 | 77.5 | |
| | Olive oil | 25 | 2983 | 1918 | 3055 | 1137 | 1066 | 79.2 |
| | | 50 | 2971 | 1920 | 3044 | 1124 | 1051 | 79.0 |
| | | 75 | 2790 | 1886 | 3066 | 1181 | 905 | 80.0 |
| | | 90 | 4443 | 3522 | 5994 | 2473 | 921 | 50.2 |
| | Palm oil | - | 2328 | 1549 | 2434 | 885 | 779 | 77.6 |
| | | 25 | 2956 | 1924 | 3009 | 1085 | 1032 | 79.5 |
| | | 50 | 2921 | 1918 | 3046 | 1128 | 1003 | 79.0 |
| | | 75 | 1775 | 1583 | 2069 | 486 | 193 | 84.1 |
| 90 | | 2175 | 1630 | 2601 | 971 | 545 | 90.2 | |
| Butter | - | 2345 | 1563 | 2445 | 883 | 783 | 78.0 | |
| | 25 | 3055 | 1934 | 3037 | 1103 | 1121 | 79.1 | |
| | 50 | 2926 | 1895 | 2995 | 1100 | 1031 | 79.2 | |
| | 75 | 1792 | 1672 | 1968 | 296 | 120 | 82.4 | |
| | 90 | 1426 | 1043 | 3149 | 2106 | 383 | 95.0 | |

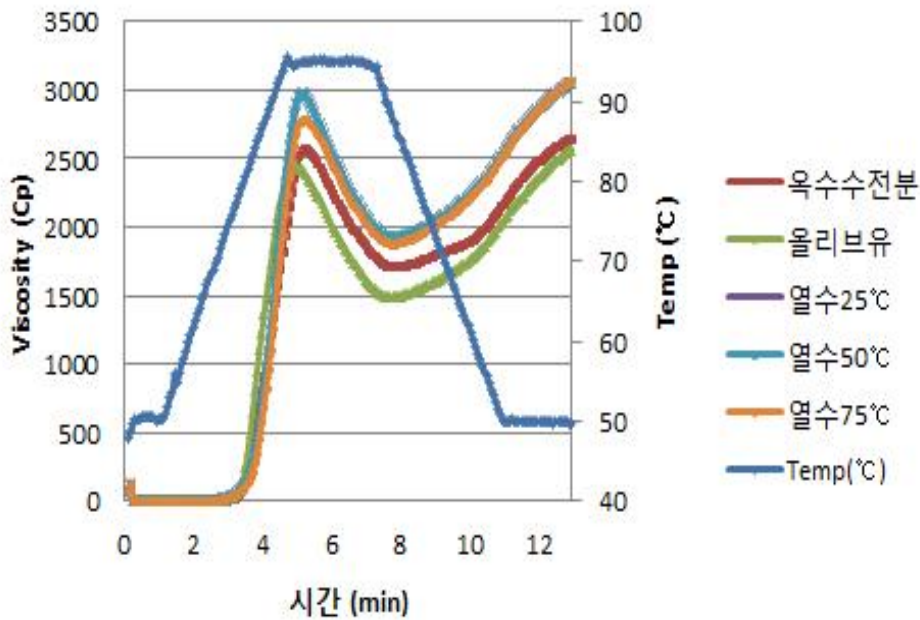


Fig. 3-7. RVA pasting curves of corn starch-olive oil complex samples

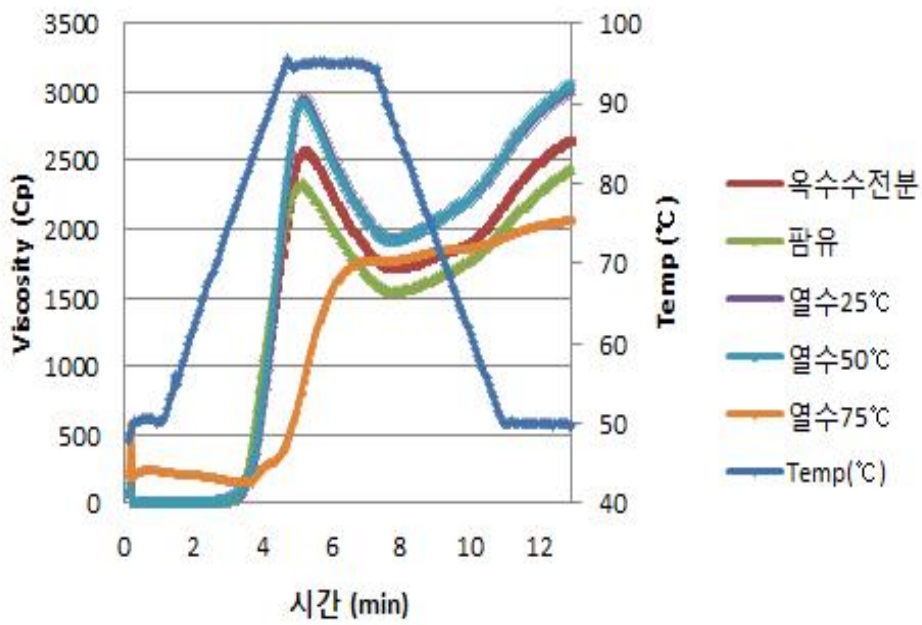


Fig. 3-8. RVA pasting curves of corn starch-palm oil complex samples

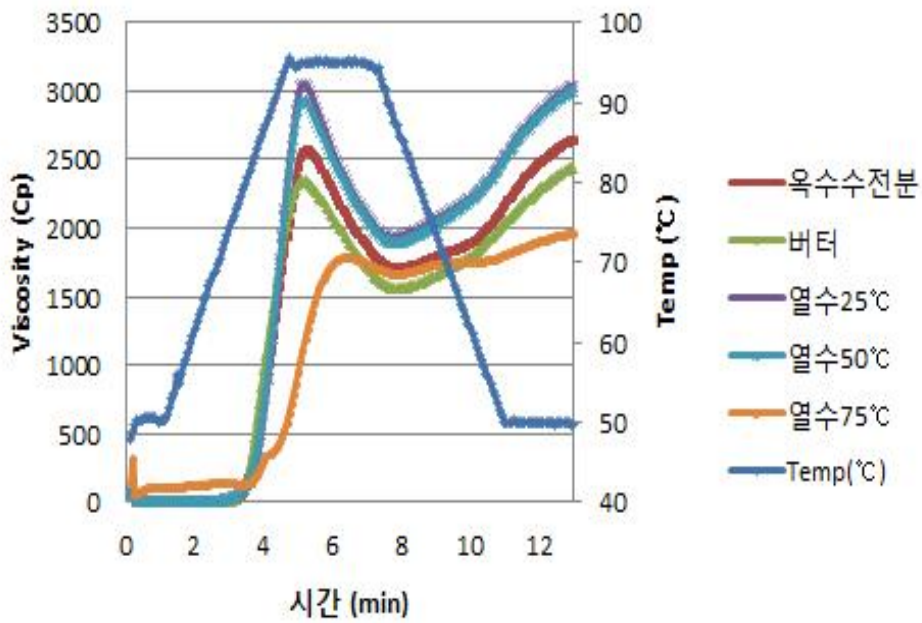


Fig. 3-9. RVA pasting curves of corn starch-butter complex samples

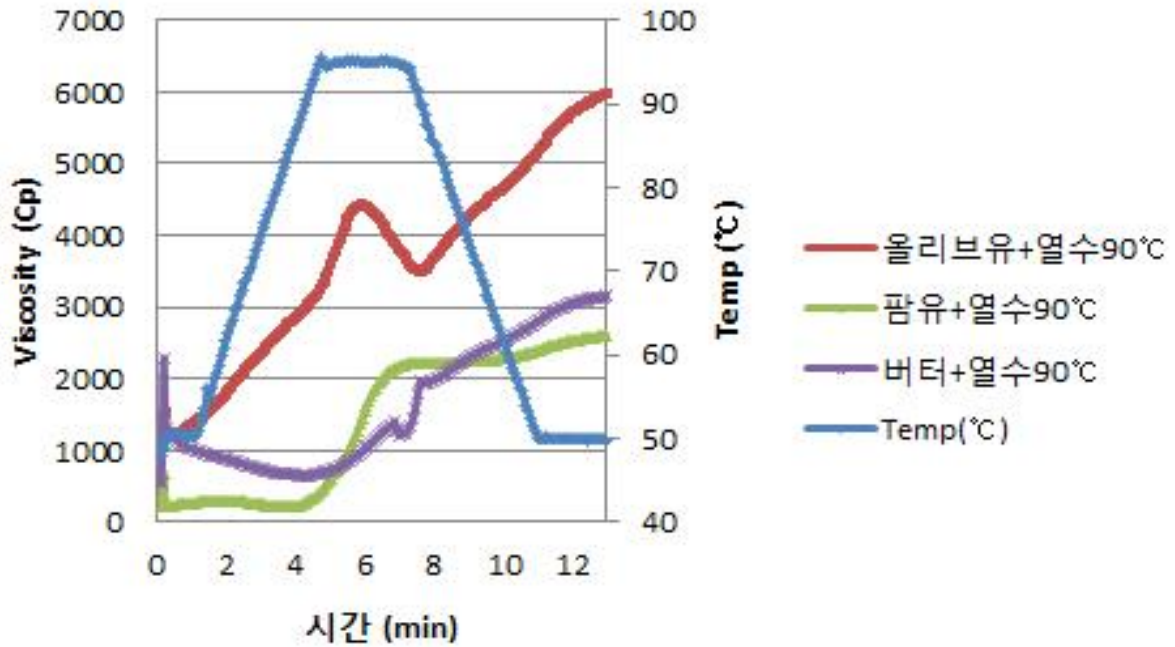


Fig. 3-10. RVA pasting curves of corn starch and oil complex samples at 90°C

라. 식품용 β -amylase계 효소의 쌀 전분 적용시험을 통한 반응조건 및 반응속도 탐색

(1) 식품용 β -amylase계 효소의 쌀 전분 적용을 위한 반응 조건 탐색

(가) 쌀 전분과 β -amylase 반응 조건 탐색

0.5% (w/v) 전분 용액에 100 U β -amylase/g-starch 조건으로 반응시킨 경우, 반응 후 reducing value는 2시간 이후 더 이상 증가하지 않아 2시간 이내에 평형에 도달함을 확인하였음. 전분 용액 내의 총당은 0시간~8시간 사이의 반응 전 단계에 걸쳐 거의 비슷하게 유지되었으며, 반응이 평형에 도달한 2시간 전후 β -amylolysis limit value는 70%로, 이를 β -amylase에 의한 가수분해의 최종 한계치의 기준으로 설정하였음.

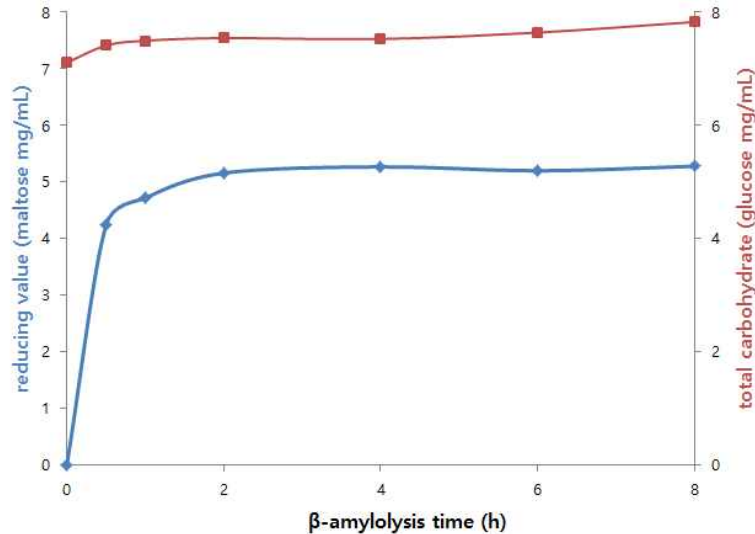


Fig. 3-11. Changes in reducing value (◆) and total carbohydrate (■) in the reaction media according to β -amylolysis time

(나) 클린 라벨 제조 공정 수립을 위한 효소 반응 조건 시험

① 효소 반응을 위한 쌀전분 현탁액의 적정 농도 조건 탐색

물을 바탕 용매로 하여 0.5%-40%의 전분 현탁액을 제조하였으며, 효소 반응이 가능한 점도를 가지는 농도를 결정하고자 하였음. Native rice starch에 대해서 흐름성을 가지고 stirring 등으로 교반하면서 반응시킬 수 있는 점도를 가지는 전분 현탁액의 농도는 10% 수준으로 확인되었음. 20% 이상의 전분 현탁액은 가열시 완전한 gel을 형성하였으며, 반응계 내의 고른 효소 반응을 기대할 수 없는 높은 점도를 나타내었음.

② 효소 반응을 위한 쌀전분의 전처리 조건 및 바탕 용매 탐색

β -amylase는 전분의 분자 단위에 작용하는 효소이며, 따라서 단단한 입자 형태를 가지고 있는 생전분과 반응하기보다는 분자를 노출시키는 경우 반응 효율이 높음. 기존 연구에서는 효소 반응을 위해 입자 구조를 파괴하는 과정에 90% DMSO를 주로 사용해 왔음. 그러나 DMSO는 식품 소재에 적용하기에 부적합한 화합물로, 클린라벨 전분을 개발하고자 하는 본 연구의 목표에 부적합함. 따라서 본 연구에서는 전분 입자 파괴 반응의 바탕 용매로 물을 적용하고자 하였음. SDS 및 RS-rich β -limit dextrin의 생산 과정을 단순화하고 동시에 클린라벨 소재로서의 생산 공정을 특화하기 위하여, 기존에 β -amylase 반응의 바탕 용매로 사용되어온 sodium acetate buffer를 일반 증류수로 대체하여 사용하고자 하였음. 증류수의 pH는 5.8-6.0으로 β -amylase의 최적 활성 pH (pH 6.0) 부근이었음. 증류수로 제조한 10% 전분 용액은 pH 7.0 수준으로, β -amylase의 활성 pH 범위 이내 (pH 4.5-8.0) 임을 확인하였으며, 5시간 효소 반응 이후에도 비슷한 수준을 유지하였음. Sodium acetate buffer (20 mM, pH 6.0)와 물에서 각각 쌀전분과 β -amylase의 반응산물 생성 정도를 비교하였음. 1.0 % (w/v) 농도 수준에서, 전반적으

로 buffer에서의 반응산물 생성 농도가 더 높았으나, 물에서도 효과적으로 반응물이 생성됨을 확인하였음.

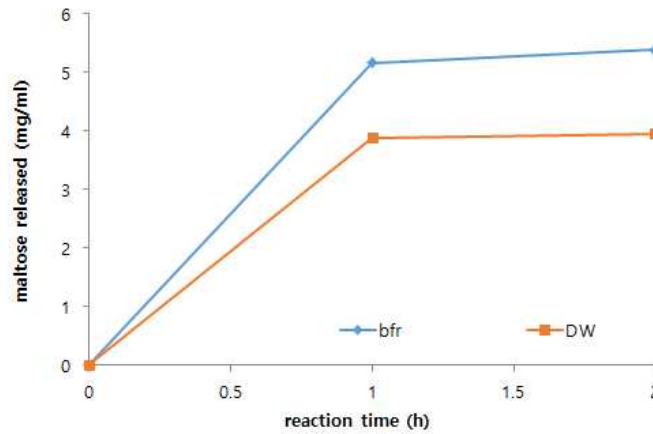


Fig. 3-12. Degree of β -amylase reaction in sodium acetate buffer and distilled water

③ 클린 라벨 공정에서 쌀전분과 β -amylase의 반응 패턴 분석

(나)①, (나)②의 고찰을 종합하여, 시간에 따른 반응 패턴을 분석하기 위해 쌀전분과 β -amylase 반응의 클린 라벨 공정 조건을 다음과 같이 정리하였음: 쌀전분을 증류수에 분산시켜 10% (w/v) 현탁액을 제조한 뒤, 85° C 항온수조에서 30분간 stirring하여 호화시킴. 이를 50° C 항온수조에 보관하여 온도평형 시킨 후, β -amylase를 20 U/g-starch 수준으로 첨가하여 50° C에서 stirring하여 반응시킴. 끓는 물에 10분간 정치하여 효소 반응을 정지시킴. 해당 조건에서 β -amylase에 의한 반응 산물 생성은 초기 30분까지 빠른 속도로 상승하였으며, 3시간 이후에 평형에 도달하였음. (가)의 시험 조건보다 낮은 수준으로 효소를 첨가하였으나 효소에 의한 반응 산물의 농도가 높게 검출되었으며, 이는 반응 기질인 전분이 고농도로 포함되었기 때문임. 따라서 고농도의 전분 시스템에서 효율적으로 구조 변성을 유도할 수 있음을 확인하였음. 효소 반응 시간 및 그에 따른 구조 변화를 변수로 하여 aqueous ethanol에 대한 용해도 및 효소 반응 정도가 다른 다양한 구조의 β -amylase 가수분해물(β -limit dextrin 및 반응 중간생성물)을 회수할 예정이며, 그 소화 특성을 분석하여 SDS 또는 RS 생산 조건을 최적화할 계획임.

Table 3-10. Changes in β -amylase reaction product in distilled water according to incubation time

| Time (min) | 0 | 5 | 10 | 20 | 30 | 150 | 180 | 300 |
|--------------------------|---|-----|-----|------|------|------|------|------|
| released maltose (mg/mL) | 0 | 5.5 | 9.7 | 13.8 | 19.8 | 26.6 | 29.2 | 28.6 |

(2) 쌀전분과 β -amylase 반응 산물의 가지사슬 길이 분포 분석

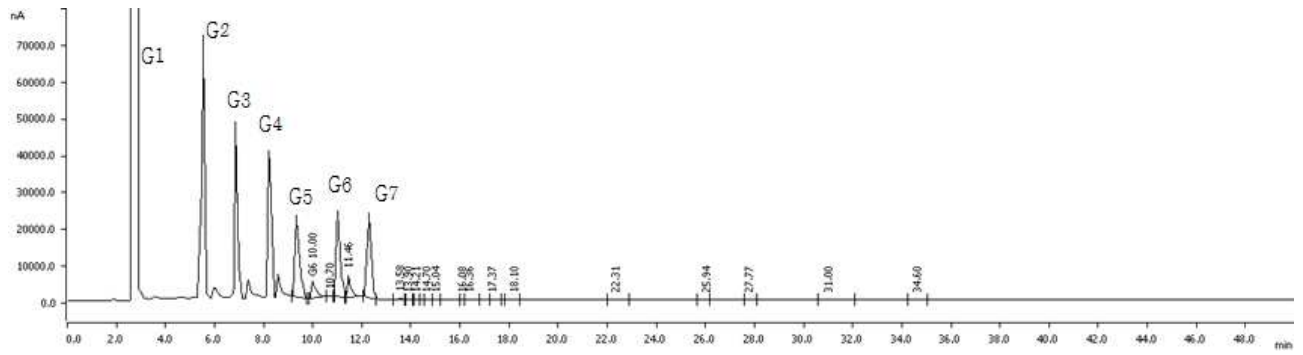
Glucose 중합체 표준 물질(G1-G7)의 chromatogram과 비교하여 전분 또는 β -limit dextrin의

로부터 나타난 가지 사슬 길이 분포를 분석하였음. 가지 사슬 길이는 전분의 가공특성 및 소화 특성에 영향을 미치는 중요한 요인임. Hanashiro 등(1996)은 가지 사슬을 길이 분포에 따라 A (DP 6-12), B1 (DP 13-24), B2 (DP 25-36), B3 (DP ≥37)의 4종류로 분류하였음. 쌀전분의 가지 사슬 분포는 DP 5-60의 범위에서 관찰되었으며, DP 5 미만의 매우 짧은 사슬들은 검출되지 않았음. DP 6-12의 짧은 사슬 (A chain) 및 DP 13-24의 중간 길이 사슬 (B1 chain) 비율이 비교적 높은 분포를 나타내었음. β -limit dextrin의 가지 사슬 분포에서는 native starch 대비 긴 사슬 함량의 감소 및 짧은 사슬 함량의 증가가 관찰되었음. 특히 Native starch에서 관찰되지 않았던 DP 1-4의 매우 짧은 사슬이 새롭게 관찰된 것이 특징적인 결과였으며, DP 6 이하 사슬이 크게 증가하였음. 이는 β -amylase의 작용으로 인해 쌀전분의 외부 사슬이 가수분해된 결과로, DP 13-24의 중간 길이 사슬에서 관찰된 피크 면적의 감소가 이를 뒷받침하였음. 짧은 사슬의 증가로 인해 DP ≥37의 긴사슬의 상대 함량은 감소하였으나, 절대 면적에서 눈에 띄는 감소는 관찰되지 않았음. 기존 연구를 통해 가지사슬 길이와 SDS 함량이 직선적인 관계가 아닌 포물선 형태의 관계를 가지고 있음이 보고되었음. 따라서 중간길이 사슬을 주로 함유하고 있는 생전분에 비해, 중간 사슬이 적고 짧은 사슬 및 긴 사슬을 고루 보유한 β -limit dextrin이 SDS 또는 RS 형성에 보다 유리할 것으로 기대되었음.

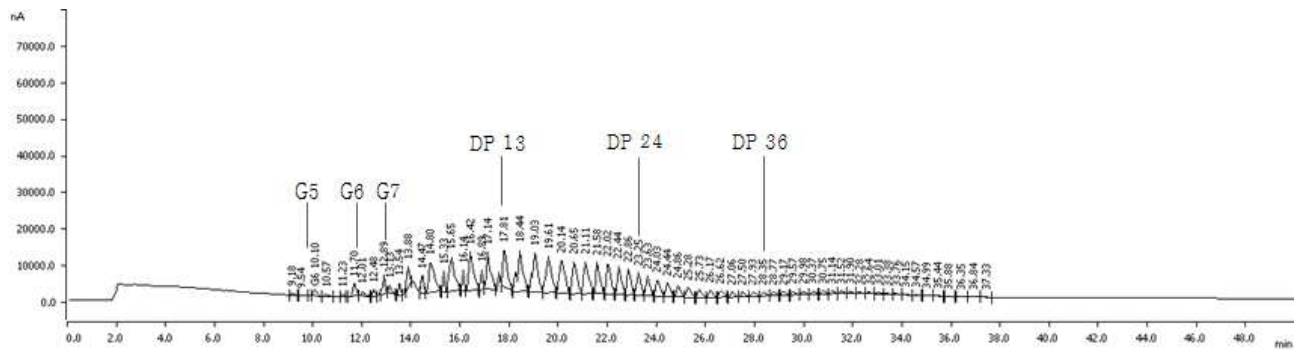
(3) Aqueous ethanol에 대한 용해도 별 분획의 구조 비교

전분, 셀룰로스를 비롯한 다당류들은 에탄올 첨가에 의해 침전을 형성하며, 이러한 원리는 분자량을 기반으로 한 분획에 이용되고 있음. 본 연구에서는 반응 한계 수준에서 제조한 β -limit dextrin을 서로 다른 농도의 에탄올 수용액에서 침전시켜 얻어낸 농도별 분획의 구조를 비교하고자 하였음. 100% 및 50% 에탄올 수용액의 첨가를 통해 침전물을 회수하였으며, 각 분획의 가지사슬 길이 분포를 분석하였음. (2)에서 관찰한 바와 같이, β -limit dextrin 침전물은 DP ≤7의 매우 짧은 가지 사슬 함량이 높았으며 그 중 특히 DP 1-4의 짧은 당이 대부분이었음. 그러나 두 획분간 가지사슬길이의 상대적인 분포 형태에서 유의적인 차이를 발견할 수 없었음. 기존 연구에 따르면, 저농도 에탄올에서는 가지 사슬이 길고 분자량이 큰 구조가 우선적으로 침전되며, 분자량이 더 작고 짧은 가지사슬 구조를 가진 중합체일수록 고농도에서 침전됨. 본 연구에서 100% 및 50% 에탄올을 첨가한 경우, 반응계 내에서의 최종 에탄올 농도는 각각 약 70%, 40% 수준이었음. 해당 수준은 비교적 저농도 조건이므로, 그 이상의 고농도 에탄올에서 침전될 것으로 기대되는 구조적 차이를 관찰하지 못한 것으로 판단됨. 특히 따라서 차년도 연구에서는 최종 에탄올 농도를 확장 및 세분화하여 (~80%, 90% 이상) 침전물을 회수하고 추가 연구를 수행할 계획임.

(a) G1-G7 standard



(b) Native rice starch



(c) β -limit dextrin from rice starch

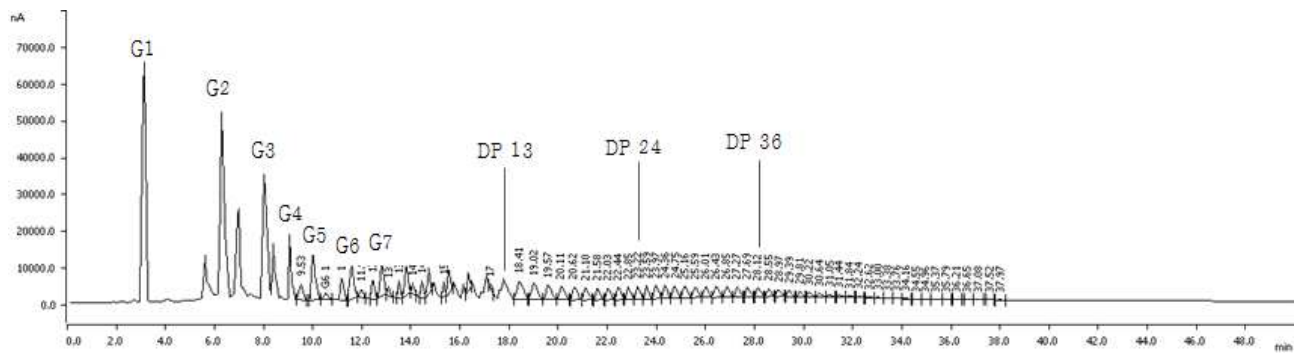
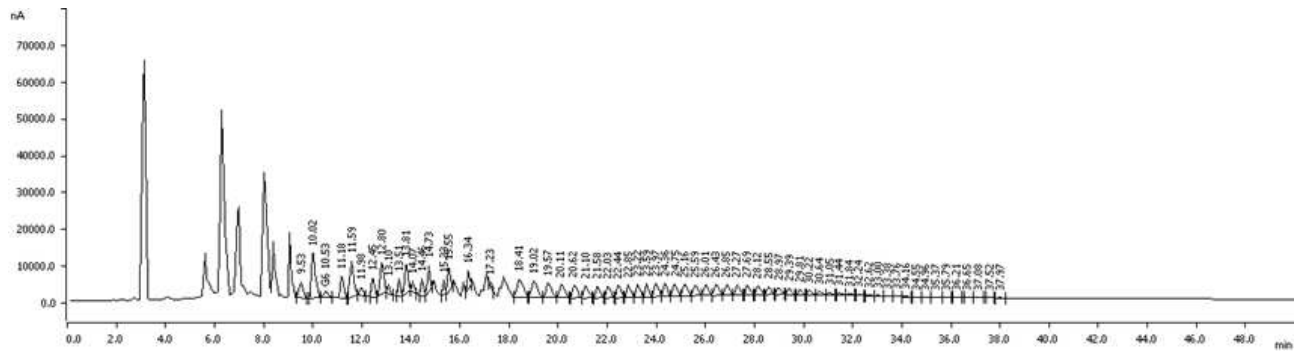
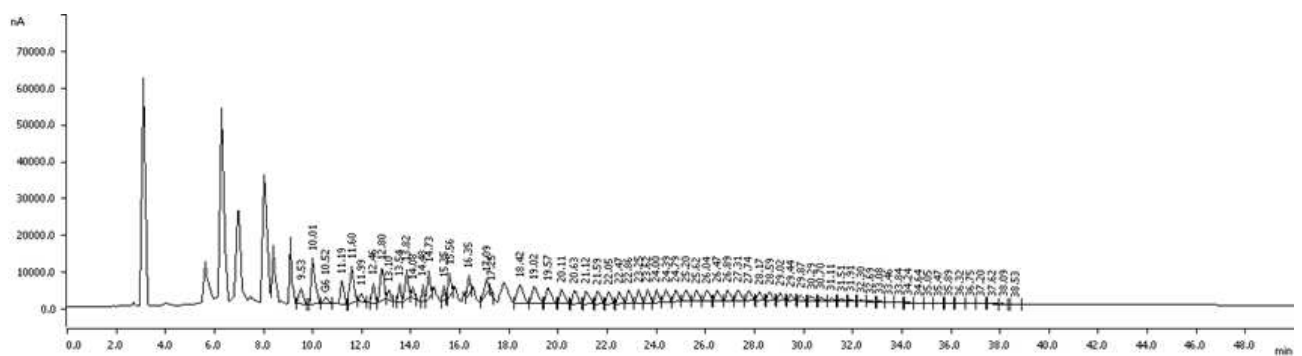


Fig. 3-13. Branch chain length distribution of rice starch before and after β -amylase reaction.

(a) Branch chain distribution of the precipitant from 100% Ethanol addition



(b) Branch chain distribution of the precipitant from 50% Ethanol addition



(c) Comparison between (a) and (b) (left: short chain, right: long chain)

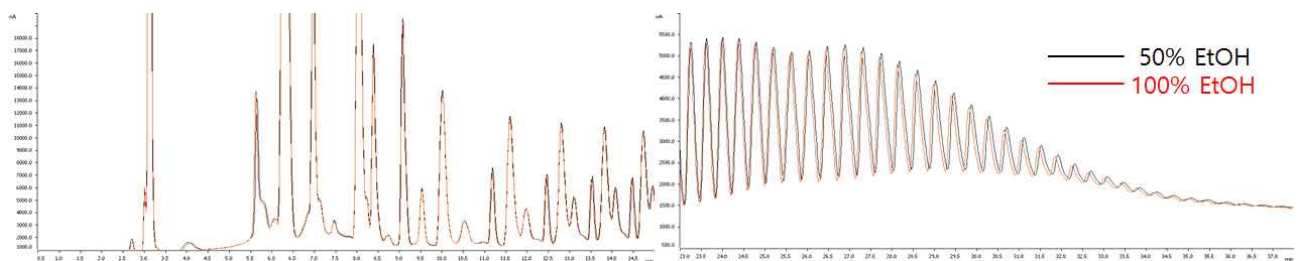


Fig. 3-14. Branch chain length distribution of β -limit dextrin recovered from different aqueous ethanol concentration.

1-3. 요약 및 결론

- 일반 쌀전분 2종과, 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 및 탄수화물류 4종에 대한 *in vitro* 소화 특성을 조사하였음. 기능성 전분들이 생전분 상태에서는 매우 높은 SDS (최대 40% 수준) 또는 RS 함량을 가지고 있으나 (최대 86% 수준), 열에 취약하여 호화에 의해 큰 폭으로 감소함을 알 수 있었음. 따라서 식품에 폭넓게 적용될 수 있도록 가열 공정에 대해 안정한 구조를 가지는 SDS 및 RS의 개발 필요성이 강조되었으며, 쌀전분 기반 SDS 및 RS의 개발 목표치를 cooking 이후의 측정 값을 기준으로 하여 각각 18%, 40% 이상 수준으로 설정하였음.
- 최적 반응 지질을 탐색하기 위해 쌀전분과 옥수수전분에 각각 포도씨유, 올리브유, 아마씨유, 팜유, 버터를 중량대비 2% 반응하여 아밀로오스-지질 중합체 형성도를 알아보고 RVA 호화특성을 알아본 결과 올리브유, 팜유, 버터와 반응한 경우 포도씨유, 아마씨유보다 아밀로오스-지질 중합체를 많이 형성되는 것을 확인하였음. 이어서 쌀전분과 옥수수전분에 올리브유, 팜유, 버터를 반응한 처리구에 각각 25, 50, 75, 90°C 열수 처리하여 아밀로오스-지질 중합체 형성도와 RVA 호화특성을 알아본 결과 쌀전분은 팜유와 25°C 열수 처리한 경우 아밀로오스-지질 중합체가 48.0% 형성되었고, 옥수수전분 또한 팜유와 25°C 열수 처리한 경우 아밀로오스-지질 중합체가 55.8%로 가장 많이 형성된 것을 확인하였음.
- 쌀전분과 β -amylase의 반응 조건을 탐색하여 반응 한계치 (β -amylolysis limit value 약 70% 수준)를 결정하였으며, 클린라벨 공정을 통한 SDS, RS 함유 텍스트린류의 제조를 위해 고농도 전분 조건에서 증류수를 바탕으로 하는 반응계를 설계하였음. 1차년도 연구를 통해 개발 전분의 소화율 지표를 설정하고, SDS 및 RS 함유 친환경 변성 전분의 제조를 위한 반응 조건을 탐색하였으며, 연구 결과를 차년도 연구 수행에 적극 활용하고자 함.

2. 소화흡수율 저감 기능성 전분 생산 최적화를 위한 클린라벨 제조 공정 확립

2-1. 연구방법

가. 쌀전분 추출 및 대량 시료 확보

(1) 재료 및 방법

(가) 재료

효소 반응조건 및 공정변수 탐색을 위해 상업용 쌀전분 시료(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 사용함. 또한 쌀가루 시료에서 대용량 전분추출 가능성을 살펴보기 위해 (주)대두식품의 가루맵쌀을 구입하였음

(나) 쌀 전분 추출방법

쌀 전분을 추출하기 위해 Fig. 3-15와 같이 알칼리침지법을 사용함. 저온 탱크에 쌀가루 15kg와 0.2% NaOH 용액 80 L를 부어 8시간동안 300rpm으로 교반 후, 교반기를 끄고 밤새 정치하여 쌀 전분을 가라앉힘. 상층액을 펌프로 제거 후 다시 가수하여 교반하는 과정을 3번 거친 후 Fig. 3-16의 연속식 원심분리기를 이용하여 고형분을 얻고 40°C dryoven에서 건조 후 분쇄함.

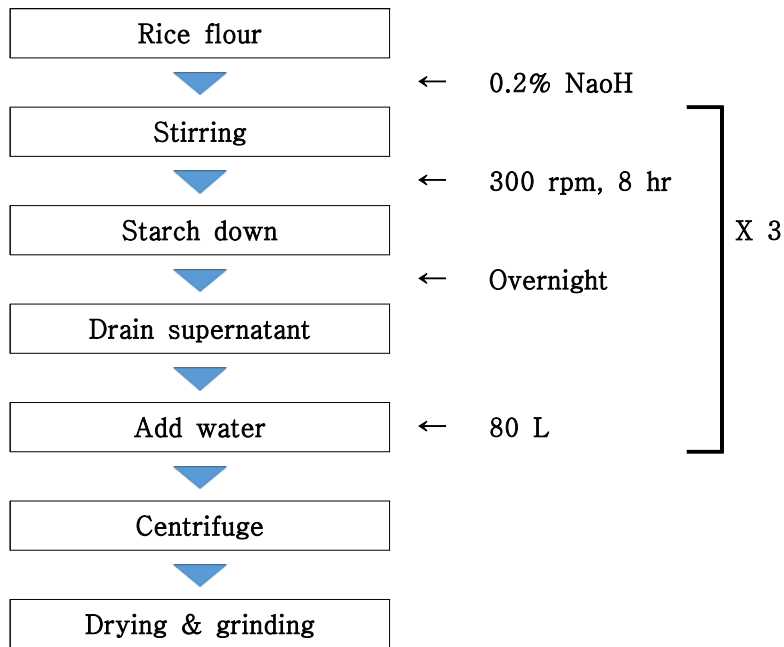


Fig. 4-15. Isolation of rice starch via alkaline steeping method



Fig. 3-16. Continuous centrifugation model used for isolation of rice starch

(다) RVA 호화특성

한국식품연구원에서 추출한 쌀 전분과 씨그마알드리치의 쌀 전분의 호화특성을 비교하기 위해 Rapid Visco Analyzer (RVA-Super4, Newport Scientific, NSW, Australia)를 이용하여 측정하였음. 각 시료는 건물 기준으로 14% 수분함량이 되도록 제조하였으며, 측정온도는 1분간 50°C를 유지하고 95°C까지 12 °C/min의 속도로 온도를 상승시킨 후 2분 30초 동안 95°C를 유지, 12 °C/min의 속도로 50°C까지 온도를 하강시킨 후 50°C에서 2분간 유지하여 점도곡선을 얻었음. 얻어진 점도 곡선으로부터 최고점도, 최저점도, 최종점도, 호화개시온도를 측정하고 이들 측정치로부터 setback과 breakdown 값을 구하였음.

나. 쌀 전분-지질 복합체 소재화를 위한 효소적·물리적 처리 공정 최적화

(1) 쌀 전분-지질 복합체 소재화를 위한 효소적 처리 공정 최적화

(가) 재료

쌀전분은 Sigma-aldrich에서 구입한 것을 사용하였으며, 지질은 lauric acid (C12:0), myristic acid (C14:0), palmitic acid (C16:0), stearic acid (C18:0)와 같이 탄화수소 사슬 길이가 다양한 포화지방산을 이용하였음. 전분의 구조를 변형시키기 위한 효소는 Novozymes의 식품용 β -amylase인 Secura를 사용하였음.

(나) 쌀 전분-지질 복합체 소재화를 위한 효소 처리 공정

쌀전분에 3차 증류수를 가하여 10% (w/v) 현탁액을 제조한 뒤, 90° C 항온수조에서 30분간 stirring하여 호화를 유도하였음. 이를 50° C 항온수조에 보관하여 해당 온도에 이르게 한 뒤, 전분 1 g 당 10 BAMU 상당의 β -amylase를 첨가하여 50° C에서 stirring하며 24시간 동안 반응시켰음. 끓는 물에 10분간 정치하여 효소 반응을 정지시킨 후, 3배 부피의 에탄올을 가하여 침전물을 회수하였음. 이를 증류수로 세척한 뒤 동결건조 하였으며, 막자사발로 분쇄하여 80-mesh sieve를 통과시켜 시료로 사용하였음.

(다) DSC를 이용한 전분-지질 복합체 형성 시험

생전분 및 (나)에서 제조한 효소 처리 전분을 이용하여 다양한 지질과의 복합체 형성 가능성을 탐색하였음. 전분:물:지방산의 비율을 10:30:1이 되도록 하여 비율로 DSC 팬에 넣어 밀봉하고 상온에 정치하여 수분평형시켰으며, 전분은 호화된 전분을 사용하였음. Fig. 3-17과 같이 DSC 상에서 온도를 변화시켜 복합체의 형성을 유도하였음. 그 직후 30° C에서 180° C까지 10° C/min의 속도로 온도를 증가시켜 가열하여 얻은 흡열 곡선으로부터 전분-지질 복합체의 개시 온도 (To: onset temperature), 피크 온도 (Tp: maximum peak temperature), 종결 온도

(Tc: conclusion temperature)와 엔탈피 (ΔH : crystal melting enthalpy)를 구하였음.

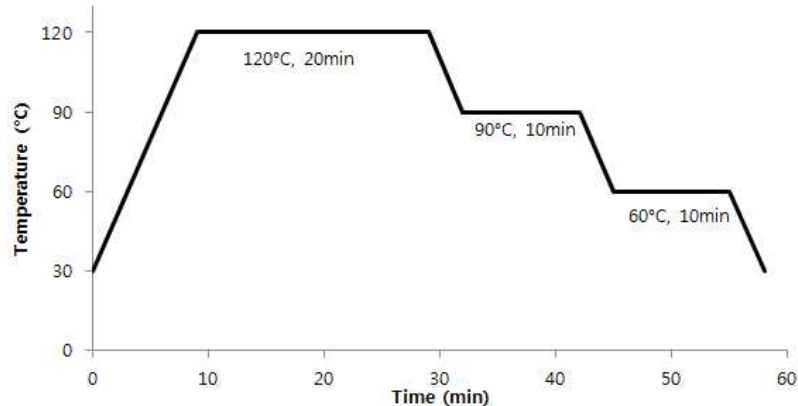


Fig. 3-17. DSC temperature profile for inducing *in situ* starch-lipid complex formation

(라) 효소적 변형 전분 소재를 이용한 전분-지질 복합체 생산

(나)에서 제조한 효소처리 전분 10 g을 100 mL 증류수에 분산시킴. 이를 30분간 끓인 뒤 121° C에서 30분 간 autoclave하였음. 이에 (다)의 과정에서 선별된 지방산인 lauric acid (C12:0) 0.5 g을 에탄올 5 mL에 녹여 첨가하고, 90° C waterbath에서 6시간 동안 incubation하여 복합체 생성을 유도하였음. 이를 상온 수준으로 냉각시킨 뒤, 3 배 부피의 에탄올을 첨가하고 원심분리하여 회수하는 과정을 2회 반복하였음. 이를 증류수 30mL에 재분산시킨 뒤, 원심분리하여 회수한 펠렛을 동결건조하였으며, 분쇄하여 80-mesh sieve를 통과시켜 시료로 사용하였음.

(마) 효소적 변형 전분 소재의 지질 복합체 생성 검증

(라)에서 제조된 지질 복합체의 생성을 열 특성 분석 및 결정 구조 분석을 통해 검증하였음. 시차주사열량계(DSC 4000, Perkin-Elmer Inc., Waltham, MA, USA)를 사용하여 지질 복합체 형성과 관련된 시료의 열 특성을 분석하였음. 전분-지질 복합체 시료와 증류수를 1:3의 비율로 팬에 넣어 밀봉하고 상온에 정치하여 수분평형시켰음. 30° C에서 180° C까지 10° C/min의 속도로 온도를 증가시켜 가열함. 이때 얻은 흡열 곡선으로부터 개시 온도 (To: onset temperature), 피크 온도 (Tp: maximum peak temperature), 종결 온도 (Tc: conclusion temperature)와 엔탈피 (ΔH : crystal melting enthalpy)를 구하였음. 분말 X-선 회절 장치 (Empyrean XRD, Malvern Panalytical, Royston, United Kingdom)를 사용하여 2θ 범위 3° -40° 에서 결정 특성을 분석하였음.

(2) 쌀 전분-지질 복합체 소재화를 위한 물리적 처리 공정 최적화

(가) 재료

본 실험에 사용된 쌀전분은 씨그마아드리치에서 구입, 지질은 올리브유(Cavanna oil)를 이용하였음.

(나) 수분 함량에 따른 쌀전분-지질 복합체 반응

수분 함량에 따른 쌀전분-지질 복합체 반응방법은 Fig. 3-18과 같음. 즉, 쌀전분 중량대비 2%의 올리브유와 물에 올리브유 중량대비 2.5%의 sodium stearyl lactylate를 homogenizer를 이용하여 1분간 10,000rpm으로 섞어준 후 스프레이를 이용하여 쌀전분에 천천히 분사하면서 키친에이드로 30분간 반응후 수분함량을 측정하여 autoclave를 이용하여 100℃에서 40분간 HMT 처리 후 열풍건조기에서 40℃로 건조하여 시료를 얻음. 실험에 사용한 샘플과 처리 조건은 Table 4-11과 같음.

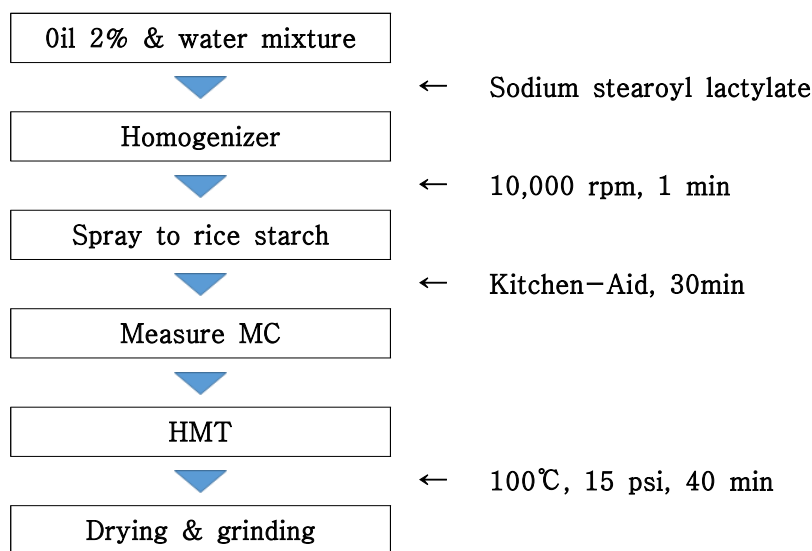


Fig. 3-18. Formation of rice starch-lipid complex via HMT

Table 4-11. HMT conditions for rice starch-lipid complex formation

| | Oil 첨가 유무 | HMT 처리 유무 | 수분함량(%) |
|--------------|-----------|-----------|--------------|
| | | | 11.35 |
| 쌀전분 | X | O | 11.65 |
| | O | X | 11.34 |
| | O | O | 11.70 |
| | | | |
| 중수분 쌀전분(18%) | O | O | 13.78 (건조 후) |
| 고수분 쌀전분(28%) | O | O | 10.48 (건조 후) |

(다) 쌀전분-지질 복합체의 RVA 호화특성

쌀전분-지질 복합체의 호화특성을 Rapid Visco Analyzer (RVA-Super4, Newport Scientific, NSW, Australia)를 이용하여 측정하였음. 각 시료는 건물 기준으로 14% 수분함량이 되도록 제조하였으며, 측정온도는 1분간 50℃를 유지하고 95℃까지 12℃/min의 속도로 온도를 상승시킨 후 2분 30초 동안 95℃를 유지, 12℃/min의 속도로 50℃까지 온도를 하강시킨 후 50℃에서 2

분간 유지하여 점도곡선을 얻었음. 얻어진 점도 곡선으로부터 최고점도, 최저점도, 최종점도, 호화개시온도를 측정하고 이들 측정치로부터 setback과 breakdown 값을 구하였음.

다. 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 반응 전·후 전분의 물리적 처리 공정 변형 등 생물 전환공정 최적화

(1) 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 전분의 생물전환 공정

(가) 클린라벨 공정을 통한 β -limit dextrin 제조

쌀전분은 Sigma-aldrich에서 구입한 것을 사용하였으며, Novozymes의 식품용 β -amylase인 Secura를 사용하였음. 쌀전분에 3차 증류수를 가하여 10% (w/v) 현탁액을 제조한 뒤, 90° C 항온수조에서 30분간 stirring하여 호화를 유도하였음. 이를 50° C 항온수조에 보관하여 해당 온도에 이르게 한 뒤, 전분 1 g 당 10 BAMU 상당의 β -amylase를 첨가하여 50° C에서 stirring하며 24시간 동안 반응시켰음. 끓는 물에 10분간 정치하여 효소 반응을 정지시킨 후, 3배 부피의 에탄올을 가하여 침전물을 회수하였음. 이를 증류수로 세척한 뒤 동결건조 하였으며, 막자사발로 분쇄하여 80-mesh sieve를 통과시켜 시료로 사용하였음.

(나) β -limit dextrin의 생산 수율 증대를 위한 유가식 (fed-batch) 효소 반응 공정 도입

β -limit dextrin의 생산 수율을 증가시키기 위하여, Fig. 3-5와 같이 개선한 유가식 (fed-batch) 공정을 시험하였음. 전분 10% (w/v) 호화액에 β -amylase를 starch 1 g 당 10 BAMU 수준으로 첨가하였으며, 동일농도의 전분 호화액을 1시간 간격으로 2회에 걸쳐 추가로 첨가하여 (가)의 방법과 동일한 총량의 전분이 투입되도록 하였음. 처음 투입한 전분의 무게 대비 최종 산물의 무게를 구하여 수율을 계산하였음.

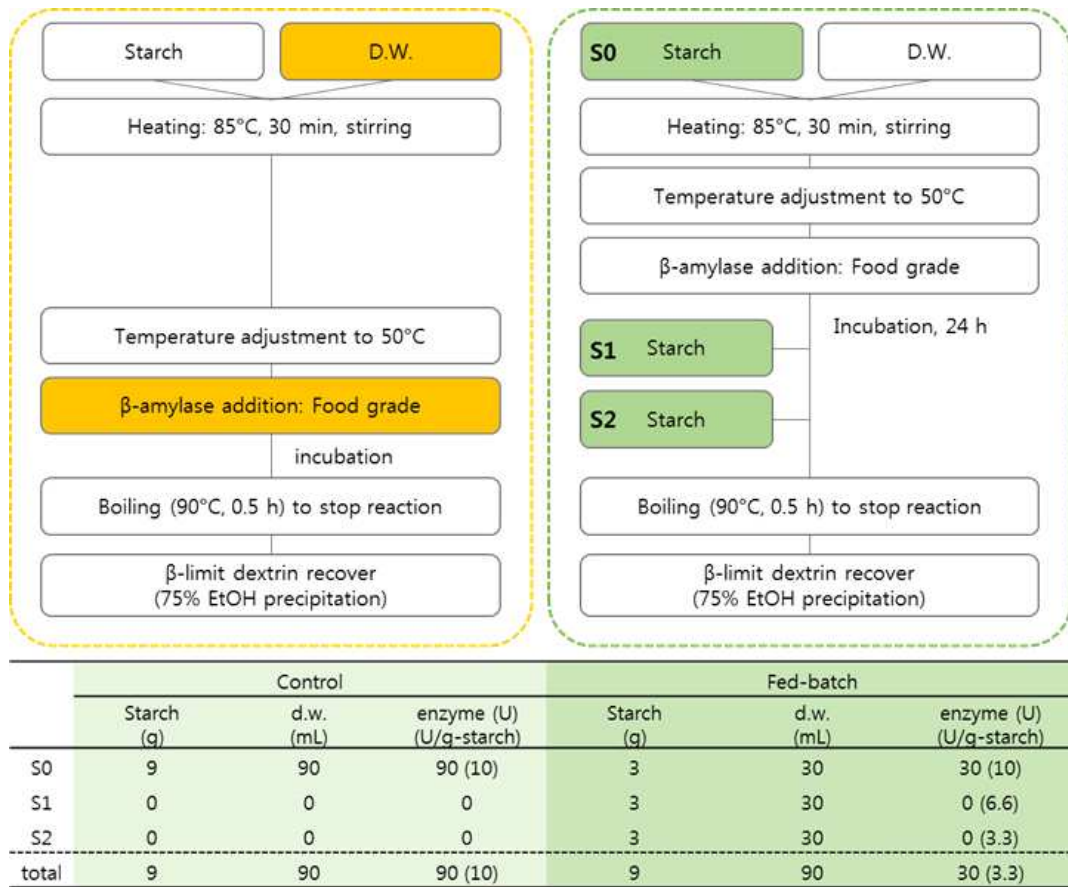


Fig. 3-19. conventional (left) and fed-batch (right) process of β -limit dextrin production

(2) 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 생물전환공정 최적화

(가) 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 물리적 처리 공정 1: annealing (어닐링)

(가)의 방법을 통해 얻은 β -limit dextrin의 소화흡수율 저감 효과를 증가시키기 위하여 물리적 처리 공정을 추가로 도입하였음. β -limit dextrin을 10% (w/v) 농도가 되도록 증류수에 분산시켜 현탁액을 제조한 뒤, 이를 55° C 또는 90° C waterbath에서 24시간 stirring하여 반응시켜 동결건조함. 이를 막자사발로 분쇄하여 80-mesh sieve에 통과시켜 시료로 사용하였음.

(나) 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 물리적 처리 공정 2: 전분-지질 복합체 형성

나. (1)(라)에 기술된 바와 같이 β -limit dextrin과 lauric acid 간의 복합체를 제조한 후, 막자사발로 분쇄하여 80-mesh sieve에 통과시켜 시료로 사용하였음.

(3) 소화흡수율 저감 효과를 확인하기 위한 전분의 *in vitro* 소화율 평가

(가) 전분의 *in vitro* 소화 특성 분석

Pancreatin (P7545, activity 8×USP/g, Sigma-Aldrich) 2 g을 증류수 24 mL에 넣고 10분간 교반하였음. 이를 1,500×g로 10분간 원심분리 시킨 후 상층액 20 mL를 취해 증류수 3.6 mL, amyloglucosidase (Sigma-aldrich) 0.4 mL과 혼합하여 효소 용액을 제조하였음. 각각의 전분 시료를 2 mL-microtube에 30 mg씩 넣은 후, sodium acetate buffer (pH 5.2) 0.75 mL에 분산시켰음. 전분 분산액을 사용 직전 10분 동안 37° C에서 보관하여 해당 온도에 이르게 하였음. 효소 용액 0.75 mL를 각 시료가 담긴 tube에 넣고 37° C shaking incubator에서 240 rpm으로 교반시켜 가수분해 반응을 진행시켜 최종 산물을 포도당 형태로 얻어내었으며, 각 tube를 10분간 끓여 효소의 가수분해 반응을 정지시킴. 이를 원심 분리하여 상층액에 녹아있는 포도당의 농도를 GOD-POD assay를 이용하여 분석하였음. 가수분해 이전 전분의 양과 가수분해에 의해 생성된 포도당의 양을 비교하여 전분의 소화율을 계산하였음.

(나) Englyst법을 기반으로 한 전분의 소화 유형 분석

Englyst법은 전분 및 전분질 식품의 *in vitro* 소화 특성을 분석하는 대표적인 방법으로, 지소화성 전분(slowly digestible starch)의 함량 측정에 최적화되어 있는 분석법임. 가수분해에 소요된 시간에 따라 속소화성 전분(rapidly digestible starch, RDS), 지소화성 전분(slowly digestible starch, SDS) 및 난소화성 전분(저항전분, resistant starch, RS)의 함량을 결정하였음. 10분간 효소 반응시켜 생성된 글루코스의 양으로 RDS를 정의하여 계산하며, SDS의 분율은 10분과 240분 사이의 반응에서 가수분해된 글루코스의 양으로 계산하였음. 240분 이후에도 가수분해되지 않은 양을 RS로 정의하였음.

(다) 전분의 cooking 소화율 평가

각 전분의 cooking 소화율을 평가하기 위해서, 전분 시료를 2 mL-microtube에 30 mg씩 칭량 후 sodium acetate buffer (pH 5.2) 0.75 mL에 분산시켰음. 이를 vortexing 하며 10분간 끓여 호화시킨 후, 10분 동안 37° C에서 보관하여 해당 온도에 이르게 한 뒤, (가) 및 (나)에 기술한 과정과 동일하게 소화율 및 각획분의 함량을 계산하였음.

(4) 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재의 구조 및 이화학적 특성 분석

(가) 가지사슬 길이 분포 및 분자량 측정

전분 50 mg을 90% DMSO 10 mL에 완전히 녹인 뒤, 에탄올 30 mL을 첨가하여 회수하였음. 이를 건조하여 9 mL 증류수와 1 mL 40 mM sodium acetate buffer (pH 4.0)에 분산시킨 뒤 vortexing하며 끓여 완전한 용액 상태로 제조하였음. isoamylase(Sigma-Aldrich)을 2500 U/10 mg-starch 수준이 되도록 첨가한 뒤, 40° C 항온수조에서 120 rpm으로 교반하며 48시간동안 반응시켰음. 이를 10분간 끓여 반응을 정지시킨 후, 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 debranching 시킨 시료를 준비하였음.

Debranching 시킨 샘플의 아밀로펙틴 가지 사슬 길이 분포를 확인하기 위하여, CarboPac PA200 음이온 교환 컬럼 (250×3 mm; Dionex, Sunnyvale, CA, USA)이 연결된 고성능액체크로

마토그래피(Metrohm 940 Professional IC Vario system)에 주입하여, 100 mM NaOH 용액에 대한 600 mM Sodium acetate의 농도를 시간대별로 증가시켜 0.5 mL/min의 속도로 흘려보내며 시료의 가지 사슬 길이 분포를 분석하였음.

Debranching 시킨 샘플의 분자량 분포를 확인하기 위하여 겔 투과 크로마토그래피를 실시함. 샘플 20 uL를 주입하고 증류수를 0.4 mL/min의 속도로 흘려보내어 OH Pak SB-804 및 OH Pak SB-802.5 컬럼 (Shodex, Tokyo, Japan)을 연속으로 통과시켜 RI 검출기(RI-2031 plus, JASCO, Tokyo, Japan)를 통해 분석하였음.

(나) DSC를 이용한 전분의 열 특성 분석

시차주사열량계(Diamond DSC, Perkin-Elmer Inc., Waltham, MA, USA)를 사용하여 전분의 호화와 관련된 시료의 열 특성을 분석하였음. 전분과 증류수를 1:3의 비율로 팬에 넣어 밀봉하고 상온에 정치하여 수분평형시켰음. 30° C에서 180° C까지 10° C/min의 속도로 온도를 증가시켜 가열함. 이때 얻은 흡열 곡선으로부터 개시 온도 (To: onset temperature), 피크 온도 (Tp: maximum peak temperature), 종결 온도 (Tc: conclusion temperature)와 엔탈피 (ΔH : crystal melting enthalpy)를 구하였음.

(다) 결정성 분석

분말 X-선 회절 장치 (Empyrean XRD, Malvern Panalytical, Royston, United Kingdom)를 사용하여 2θ 범위 3° -40° 에서 X-선에 의한 회절 패턴을 구하여 결정 특성을 분석하였음.

2. 연구결과

가. 쌀 전분 추출 및 대량 시료 확보

(1) KFRI 쌀 전분 및 씨그마알드리치 쌀 전분의 RVA 호화특성

시료의 RVA 호화특성을 **Table 3-12**에, pasting curve를 **Fig. 3-20**에 나타내었음. KFRI 쌀 전분의 최고점도는 2679 cP로 sigma의 2293 cP 보다 높은 반면 최저점도와 최종점도는 각각 761 cP, 1758 cP로 sigma의 1873 cP, 2921 cP 보다 낮게 나타났다. 아밀로오스에 의한 노화도를 알아볼 수 있는 setback 값은 KFRI 쌀 전분이 997 cP로 sigma의 1048 cP보다 낮게 나타나 노화억제에 효과를 보일 수 있을 것으로 기대됨. 호화개시온도는 KFRI 쌀 전분이 72.4°C, sigma는 77.8°C로 나타남.

Table 3-12. RVA pasting parameters of rice starch samples

| Sample | Viscosity (cP) | | | | | Pasting temperature(°C) |
|--------|----------------|------------------|-----------------|-----------|---------|-------------------------|
| | Peak viscosity | Trough viscosity | Final viscosity | Breakdown | Setback | |
| KFRI | 2679±33 | 761±24 | 1758±58 | 1918±22 | 997±52 | 72.4±0.6 |
| Sigma | 2293±56 | 1873±68 | 2921±68 | 420±35 | 1048±26 | 77.8±0.5 |

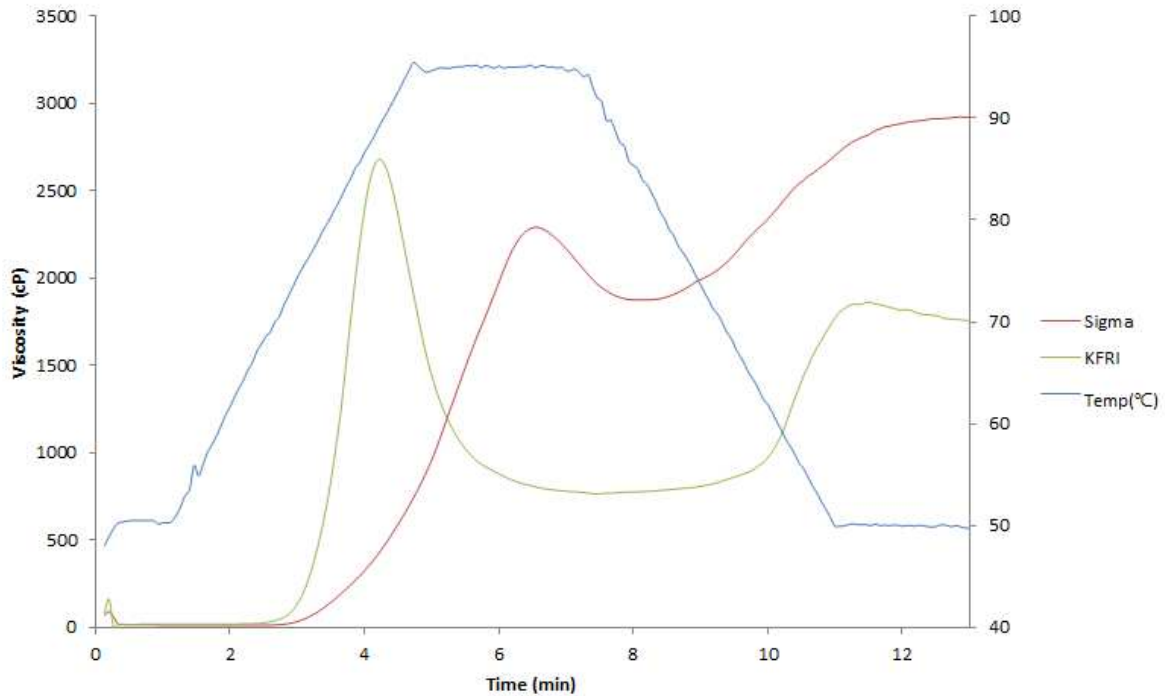


Fig. 3-20. RVA pasting curves of rice starch samples

나. 쌀 전분-지질 복합체 소재화를 위한 효율적·물리적 처리 공정 최적화

(1) 효율적 처리를 통한 쌀 전분-지질 복합체 소재화 전략 탐색

① DSC를 이용한 전분-지질 복합체 형성 시험

Table 3-13. *in situ* lipid complex formation of β -limit dextrin and native rice starch with various fatty acids

| Sample | Fatty acid | T_d (°C) | T_p (°C) | T_c (°C) | ΔH (J/g) |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|------------------|
| β -limit dextrin | LA | 111.5±0.2 | 116.3±0.5 | 125.2±1.5 | 4.0±0.7 |
| | MA | 111.3±1.5 | 118.7±1.4 | 128.8±2.2 | 3.3±0.7 |
| | PA | 107.2±0.2 | 115.1±0.0 | 123.8±0.5 | 2.4±0.2 |
| | SA | 106.8±0.3 | 114.5±1.0 | 123.9±1.6 | 2.1±0.4 |
| native starch | LA | 113.3±0.0 | 117.9±0.4 | 126.1±0.8 | 2.0±0.1 |
| | MA | 113.5±0.6 | 118.6±0.5 | 126.7±0.3 | 1.9±0.3 |
| | PA | 110.9±0.7 | 116.3±0.7 | 124.8±1.2 | 1.3±0.1 |

lauric acid (C12:0), myristic acid (C14:0), palmitic acid (C16:0), stearic acid (C18:0)의 4종류의 지방산을 첨가하여 전분-지방산 복합체 형성을 유도하였음. 본 조건에서는 과량의 지방산이 첨가되었기 때문에 흡열 곡선에서 반응에 참여하지 않은 지방산의 용융 피크가 관찰되었으나, 복합체와 관련된 피크만 분석하였음. 모든 시료에서 114.5-118.7° C 범위 내에서 피크 온도를 가지는 흡열 곡선을 나타내었음. 전분-지방산 복합체는 결정성과 그에 따른 용융 온도를 기준으로 크게 두 가지 종류로 분류됨. 제1형 복합체(type I complex)는 90° C 부근 또는 그 이하의 온도에서 용융되며, 아밀로스 사슬과 지방산 간에 형성된 비교적 덜 정렬된 형태로 존재함. 제2형 복합체(type II complex)는 115-120° C 부근에서 용융되며 보다 정렬된 형태를 가짐으로써 뚜렷한 결정 구조를 형성함. 이에 따라 해당 시험 조건에서 쌀전분 및 β -limit dextrin은 지방산과 제 2형 복합체를 형성한 것으로 판단되었음.

아밀로스 또는 이와 유사한 구조를 가지는 긴 사슬의 함량이 지방산과의 결합능에 주요한 영향을 미침. 이 연구에서 생전분보다 β -limit dextrin에서 용융 엔탈피가 높은 값을 가져, 복합체 형성 효율이 뛰어났음. 생전분에서는 아밀로펙틴 분자는 특유의 분지 구조로 인해 이중 나선 및 입체장해 효과로 지방산과 복합체를 형성하기 어렵다고 알려져 있으며, 아밀로스만이 지방산과의 복합체 형성 반응에 참여할 수 있음. β -limit dextrin은 아밀로펙틴의 가지 사슬이 가수분해되어 매우 짧은 길이의 가지 사슬 분포를 가짐. 이러한 구조가 아밀로펙틴의 이중 나선 형성을 억제하고 입체 장해 효과를 저감시키며, 또한 내부에 존재하는 매우 긴 구조의 C형 사슬의 반응 가능성을 증가시키기 때문에 생전분에 비해 높은 복합체 형성능을 가진 것으로 판단됨.

지방산의 지방족 사슬 길이와 불포화 정도 또한 전분-지방산 복합체의 형성에 영향을 미칠 수 있음. 지방산 길이가 짧을수록 쌀전분 또는 쌀전분 유래 β -limit dextrin과의 복합체 형성에 유리한 것으로 판단되었음. 그 외 복합체 형성에 영향을 미치는 지방산의 구조적 요인으로는 지방족 사슬의 이중결합의 수가 있으며, 불포화도가 높을수록 나선형 공간 내의 입체 장해로 인해 복합체의 생성을 및 생성된 복합체의 안정성이 감소함.

② 효소적 변형 전분 소재를 이용한 전분-지질 복합체 생산 검증

①의 결과에 따라, β -limit dextrin과 lauric acid 간에 가장 높은 함량으로 복합체가 형성될 것으로 판단하고 해당 소재를 활용하여 전분-지질 복합체를 생산하였으며, 제 2형 복합체의 형성 여부를 DSC(Table 3-14) 및 X-선 회절(Fig. 3-21)을 분석하여 검증하고자 하였음.

Table 3-14. Thermal properties β -limit dextrin and its lauric acid complex

| Sample | T_o (°C) | T_p (°C) | T_c (°C) | ΔH (J/g) |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------------|
| β -limit dextrin | 94.5±1.5 | 100.3±0.8 | 107.0±2.6 | 2.4±0.2 |
| β -limit dextrin×LA complex | 110.4±0.9 | 116.5±1.2 | 123.3±1.1 | 2.3±0.2 |

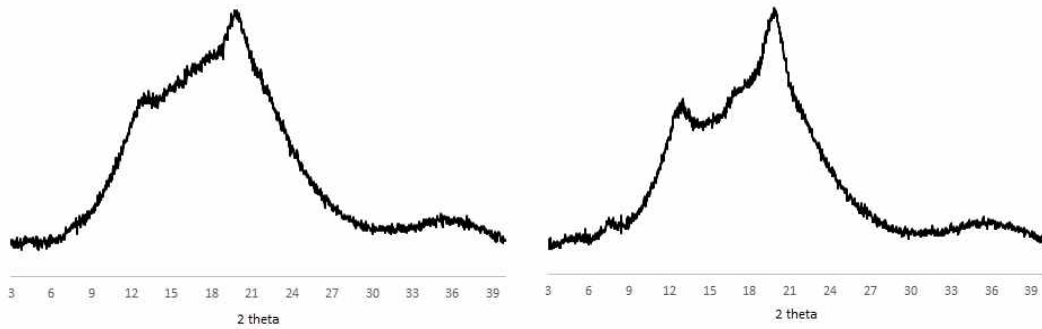


Fig. 4-21. X-ray diffraction patterns of β -limit dextrin (left) and lauric acid complex (right)

DSC 측정 및 X-선 회절 분석 결과 두 시료 모두에서 지질 복합체 생성의 구조적 증거가 관찰되었으나, 서로 다른 형태의 복합체가 형성되었을 것으로 판단됨. 단순 β -limit dextrin의 경우, DSC 분석 결과 제 1형 복합체에 해당하는 온도 범위에서 흡열 피크가 관찰되었으며, X-선 회절에서도 13° 및 20° 부근에서 피크가 나타났음. β -limit dextrin의 생성 과정에는 별도의 지질이 첨가되지 않았으므로, 쌀전분에 자연적으로 존재하는 지질로부터 유래된 것으로 보이며, 끓이는 과정 등에서 제 1형 복합체를 형성할 수 있는 온도 조건에 노출된 것으로 판단됨.

Lauric acid와 복합체를 형성시킨 β -limit dextrin에서는 ①의 결과로부터 예상한 바와 같이 제 2형 복합체에 해당하는 온도 범위에서 흡열 피크가 관찰되었으며, X-선 회절 그래프에서 13° 및 20° 뿐만 아니라 7.4° 에서도 뚜렷한 피크가 나타나 해당 전분-지질 복합체가 높은 결정성을 가짐을 확인하였음. 이를 통해 쌀전분에 효소적 처리를 통해 전분-지질 복합체 소재를 안정적으로 생산할 수 있음을 확인하였음.

(2) 물리적 처리를 통한 쌀 전분-지질 복합체 소재화 전략 탐색

① 쌀 전분-지질 복합체의 RVA 호화특성

쌀 전분-지질 복합체의 RVA 호화특성을 Table 3-15에, RVA pasting curve를 Fig. 3-22에 나타내었음. Pasting curve로 미루어 보아 쌀전분 대조군과 HMT 대조군에서 유사한 페이스팅 패턴이 나타남. Table 3-5에서 확인 할 수 있듯이 쌀전분 대조군과 HMT 대조군의 모든 점도 값이 비슷하게 나타났으나 호화개시온도는 무처리 쌀가루가 77.8°C , HMT 만 처리한 쌀가루는 82.4°C 로 4.6°C 상승한 것으로 나타남. 따라서 HMT 처리에 따라 점도에 영향을 주지 않지만 온도상승에 따른 팽윤도가 다소 감소한 것으로 사료됨. 쌀전분에 olive oil만 처리한 첨가물 대조군, olive oil 처리 후 HMT 처리 한 쌀 전분과 중수분 쌀전분(18%)에 olive oil 처리 후 HMT 처리한 쌀 전분에서 쌀 전분 대조군과는 다르지만 세 샘플 간에는 비슷한 pasting curve가 나타났는데 이는 olive oil 처리에 의한 영향은 있지만 낮은 수분함량을 HMT 처리 했을 때 점도 변화에 큰 효과가 없다는 것을 시사함. 이들은 쌀전분 대조군에 비해 비교적 낮은 점도 값을

나타냈으며 setback은 약간 증가하였으며 호화개시온도는 HMT만 처리한 쌀 전분 만큼은 아니지만 80.1-81.1℃를 나타내 쌀전분 대조군 보다는 상승한 것으로 나타남. 고수분 쌀가루에 olive oil과 HMT 처리한 쌀 전분의 경우 쌀 전분 대조군과 확연하게 큰 차이를 보임. 쌀 전분 대조군과 비교해 보았을 때 최고점도는 2293 cP에서 1663 cP로 최저점도는 1873cP에서 1348 cP로 최종점도는 2921 cP에서 2327 cP로 감소했으며, breakdown과 setback 역시 각각 420 cP, 1048 cP에서 314 cP, 979 cP로 감소하였고 호화개시온도도 77.8℃에서 80.5℃로 증가함. 이는 oil 첨가에 의한 점도감소와 HMT 처리에 의한 내열성 전분의 증가가 시너지 효과를 나타낸 것으로 사료됨.

Table 3-15. RVA pasting parameters of rice starch-lipid complex samples according to the HMT moisture level

| Olive oil | HMT | HMT MC (%) | Viscosity (cP) | | | | | Pasting temp. (°C) |
|-----------|-----|------------|----------------|------------------|-----------------|-----------|---------|--------------------|
| | | | Peak viscosity | Trough viscosity | Final viscosity | Breakdown | Setback | |
| Control | | - | 2293±56 | 1873±68 | 2921±68 | 420±35 | 1048±26 | 77.8±0.5 |
| X | O | 11 | 2379±62 | 1935±114 | 2951±49 | 445±52 | 1017±65 | 82.4±0.0 |
| O | X | - | 2141±14 | 1782±38 | 2856±34 | 359±24 | 1074±23 | 81.1±0.4 |
| O | O | 11 | 2159±15 | 1717±31 | 2847±38 | 443±18 | 1131±16 | 80.1±0.7 |
| O | O | 18 | 2140±2 | 1826±4 | 2949±28 | 315±2 | 1123±26 | 80.0±0.0 |
| O | O | 28 | 1663±24 | 1348±11 | 2327±29 | 314±13 | 979±18 | 80.5±1.0 |

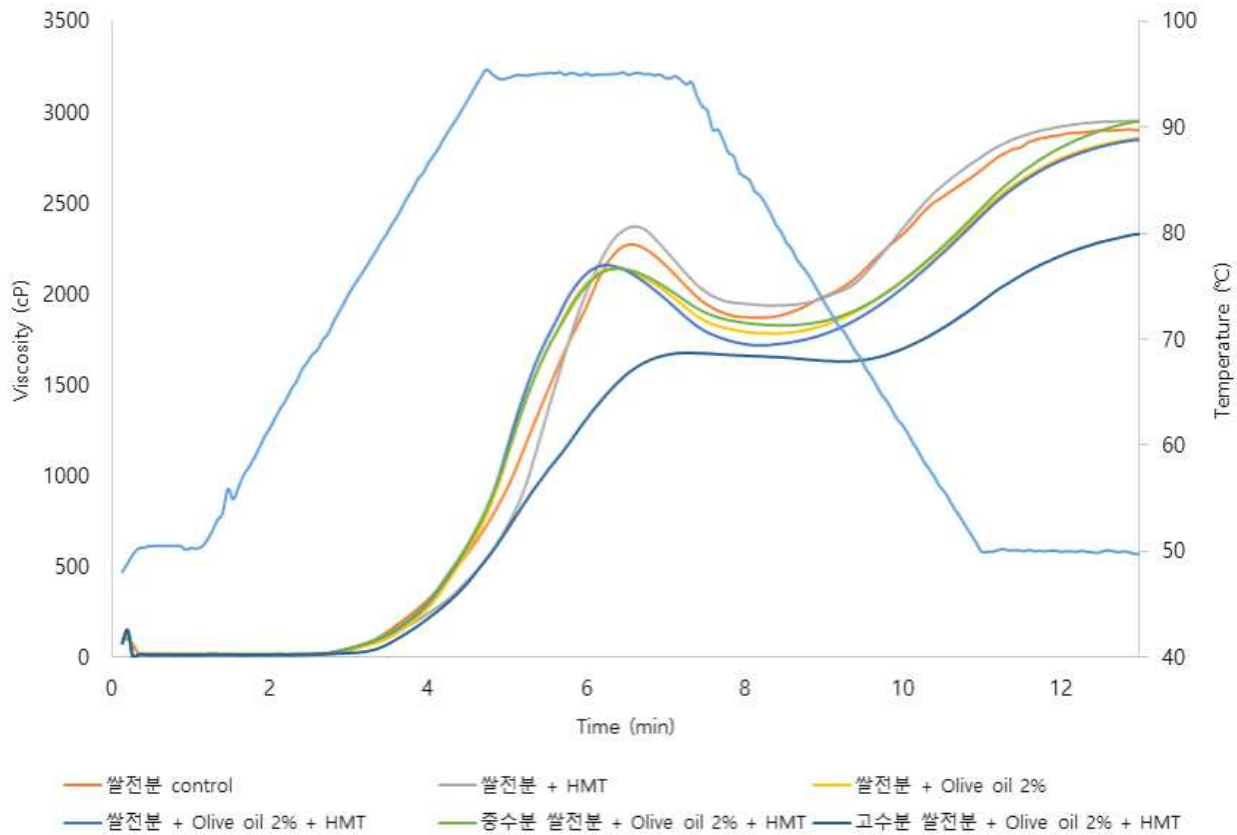


Fig. 3-22. RVA pasting curves of rice starch-lipid complex according to the HMT moisture level

다. 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 반응 전·후 전분의 물리적 처리 공정 변형 등 생물 전환공정 최적화

(1) 유가식 (fed-batch) 효소 반응 공정을 통한 β -limit dextrin 생산 수율 증가

기존 회분식 공정과, 이를 유가식으로 개선한 공정에서 동일한 양의 반응 기질(전분)이 사용되었음. 이 때 기존 공정에서는 전량이 반응 첫 단계에 투입된 반면, 유가식 반응 공정에서는 3회에 걸쳐 투입되었음. 공정에 투입된 효소의 양은 첫 단계에 투입된 전분의 양을 기준으로 계산되어 각각 1g 전분 당 10 BAMU, 3.3 BAMU로 유가식 반응 공정에서 1/3에 해당되는 적은 양이 사용되었음. 최종 반응 산물의 수율은 기존 공정에서 7.89%로 매우 낮은 생산 효율을 나타내었으나, 유가식 반응을 통해 13.89%로 약 2배 가량의 증가를 보였음. 두 반응의 β -limit (%(반응 한계) 또한 각각 52.6%와 52.3%로, 개선된 공정을 통해 더 적은 양의 효소를 사용하여 비슷한 품질의 산물을 고수율로 생산 가능함을 확인하였음.

(2) 클린라벨 공정을 통한 쌀전분 유래 β -limit dextrin 생성 확인

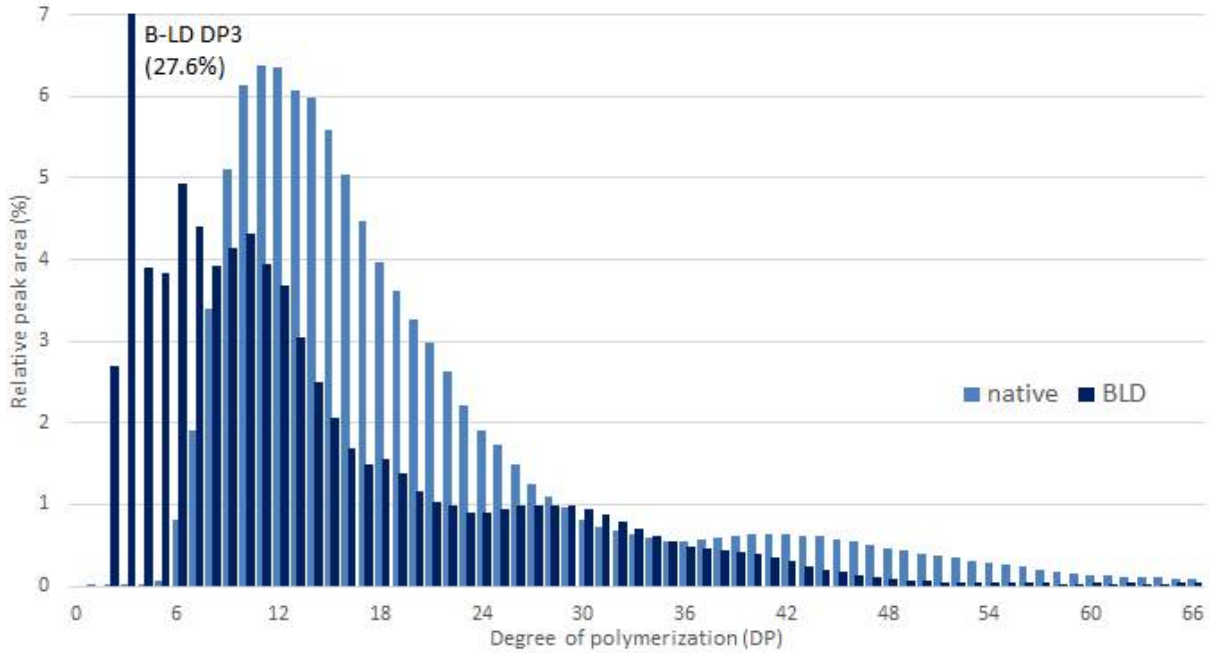


Fig. 3-23. Branch chain length distributions of native rice starch and β -limit dextrin (BLD)

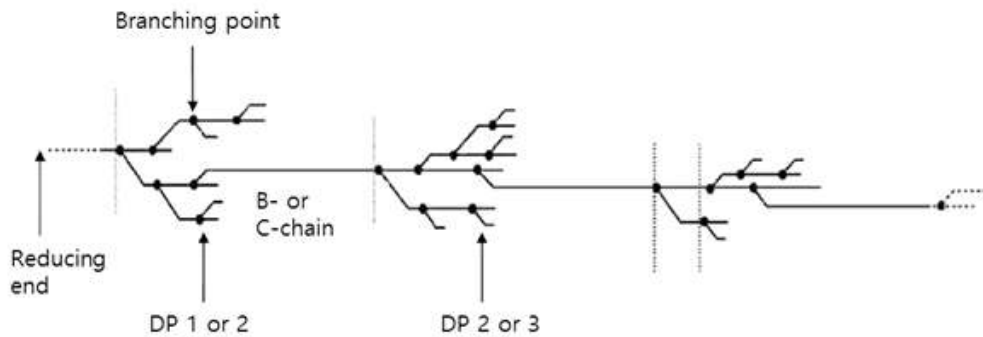
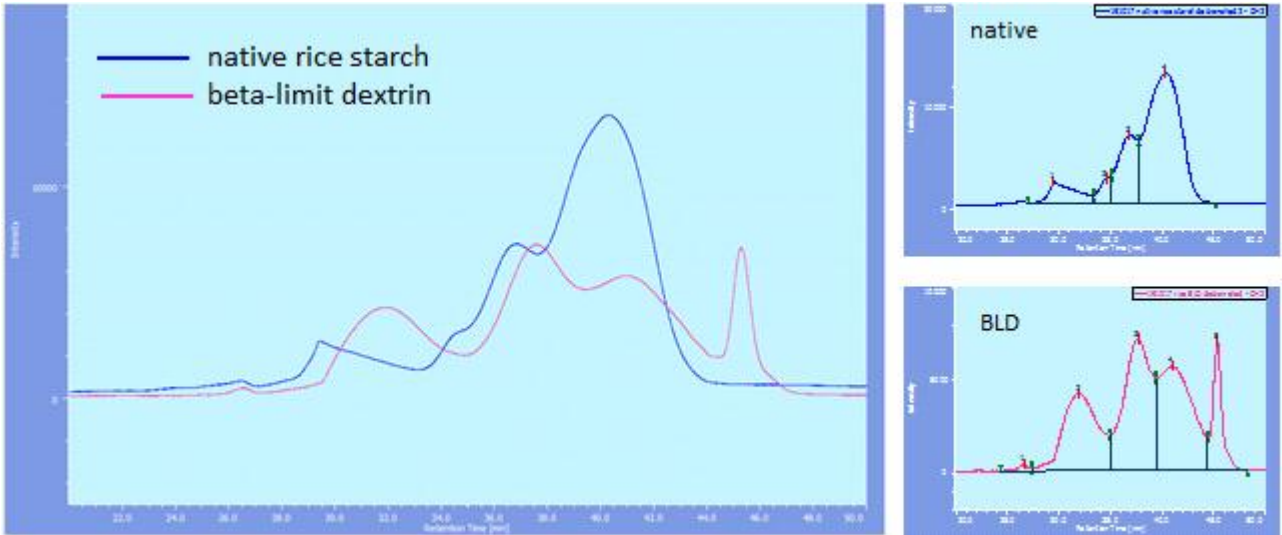


Fig. 3-24. Structure of the product produced by the action of β -amylase with starch

변형시키지 않은 생전분과, 2차년도 연구에서 개발된 공정으로 제조한 β -limit dextrin의 가지 사슬 길이 분포를 DP 1-66 범위의 상대적인 함량을 구하여 비교하였음(Fig. 4-X). 아밀로펙틴의 가지 사슬은 위치 및 길이에 따라 A (DP 6-12), B1 (DP 13-24), B2 (DP 25-36), B3 (DP \geq 37)의 4종류로 분류됨. 생전분은 짧은 길이 사슬 (DP 6-12) 및 중간 길이 사슬 (DP 13-24) 함량이 높은 전형적인 A형 전분의 가지 사슬 분포를 가졌으며, DP 37 이상의 긴 가지 사슬 또한 상당한 수준으로 함유되어 있음.

β -amylase의 작용에 의해 가지사슬 길이 분포의 유의미한 변화가 나타남. 특히 native starch에서 관찰되지 않았던 DP 1-4의 매우 짧은 사슬이 새롭게 관찰되었음. DP 8 이상의 전 영역의 가지 사슬은 상대적 함량이 감소하였으며, 이로 인해 그 이하 길이의 짧은 사슬 함량이 눈에 띄게 증가하였음. 특히 생전분이 DP 11의 가지 사슬을 최대 함량 (6.39%)으로 가지는 것에 반해, β -limit dextrin은 DP3 (maltotriose)에 해당하는 가지 사슬이 특이적으로 27.6%의 매우 높은

함량을 나타내었음. 이는 1차년도에 제조한 β -limit dextrin이 DP 1>2>3의 순서로 매우 짧은 가지 사슬 함량이 높았던 것과는 다른 결과였는데, 이는 β -amylase의 출처에 따라서 다른 반응 기작을 가지기 때문임. 일부 긴 사슬 범위 (DP 30-36)에서 관찰된 소폭 증가는 매우 긴 사슬의 가수분해에 의한 것으로 여겨짐. 이상적인 β -limit dextrin은 DP 1(glucose)의 가지를 가질 것이라고 생각할 수 있으나, 아밀로펙틴 분자의 B형 사슬이 매우 복잡한 다층의 구조로 이루어져 있으며, 분지구조로 인해 β -amylase의 α -1,4 결합에 대한 접근이 저해되므로 실제로는 다양한 가지 사슬 길이 분포를 나타내게 됨(Fig. 3-23).



| Fraction | Native rice starch | | | | β -limit dextrin | | | |
|----------|--------------------|--------|--------|--------|------------------------|---------|-------|--------|
| | RT (min) | Mw | DPw | Area% | RT (min) | Mw | DPw | Area% |
| 1 | 29.432 | 189069 | 1167.1 | 8.833 | 31.925 | 54212.4 | 334.6 | 24.706 |
| 2 | 34.493 | 14971 | 92.4 | 4.366 | | n.d. | | |
| 3 | 36.798 | 4717 | 29.1 | 19.966 | 37.623 | 3119.7 | 19.3 | 32.964 |
| 4 | 40.268 | 829 | 5.1 | 66.835 | 40.915 | 599.4 | 3.7 | 31.661 |
| 5 | | n.d. | | | 45.272 | 67.5 | 0.4 | 10.67 |

Fig. 3-25. Molecular weight distributions of debranched native rice starch and its β -limit dextrin (BLD)

Debranching 시킨 native 쌀전분 및 β -limit dextrin의 분자량 분포를 확인하였음(Fig. 3-25). 두 시료 모두 1개의 큰 분자량 피크와 3개의 중간 또는 작은 분자량 물질과 관련된 주요 피크를 나타낸다는 점에서는 유사하였으나, 그 분포 형태는 상이하였음. β -limit dextrin에서는 전분에 비해 주요 피크들이 오른쪽으로 shift 되었으며, 이는 β -amylase의 작용에 의한 분자량의 감소에 의한 것임. Fraction 1의 경우, native 전분에 비해 분자량 및 중합도가 크게 감소하였으나 상대 비율은 3배 수준으로 증가하였음. native 전분의 fraction 2는 감소하여 fraction 3에 편입되었으며, fraction 3과 4에 해당하는 평균 분자량 및 중합도 또한 크게 감소하며 용출 시간 또한 지연되었음. β -limit dextrin의 구조 분석 결과에서 새롭게 생성된 fraction 5 피크는 IC

분석 결과에서 새롭게 검출된 DP 4 이하의 매우 작은 가지 사슬 구조가 반영된 결과임.

(3) 소화흡수율 저감 효과를 높이기 위한 반응 후 전분의 물리적 처리 공정 도입

① β -limit dextrin의 물리적 처리에 의한 구조적 변화 확인

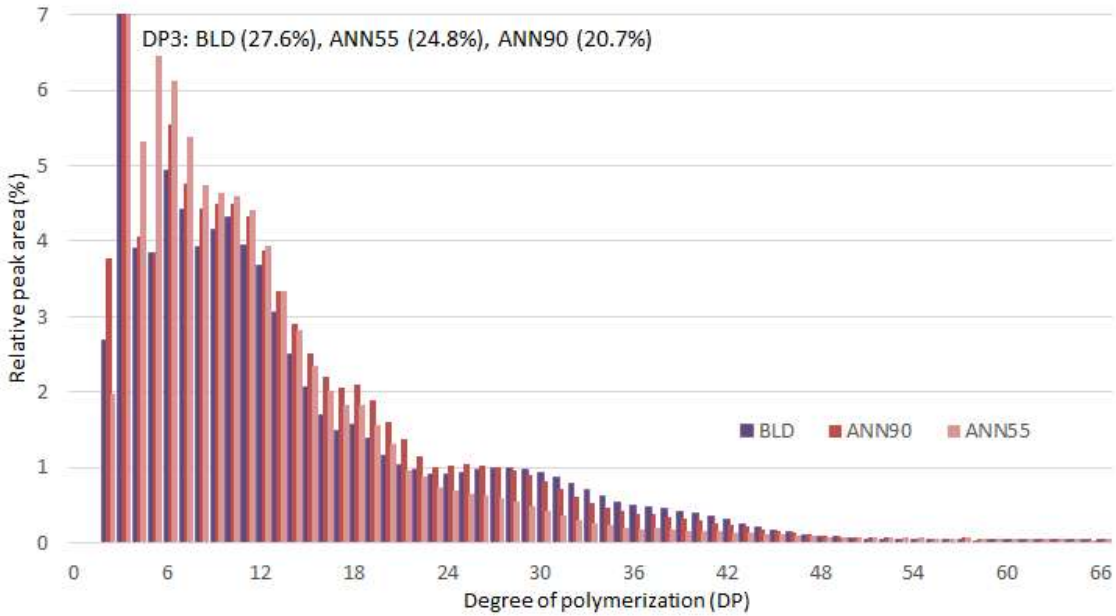
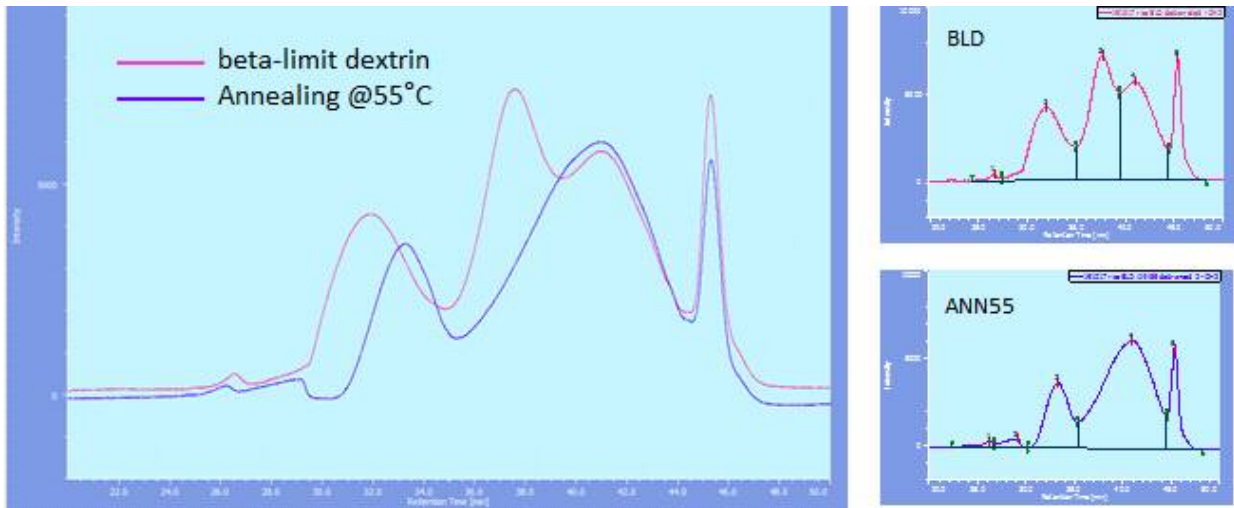


Fig. 3-26. Branch chain length distributions of β -limit dextrin (BLD) according to physical modification (ANN)

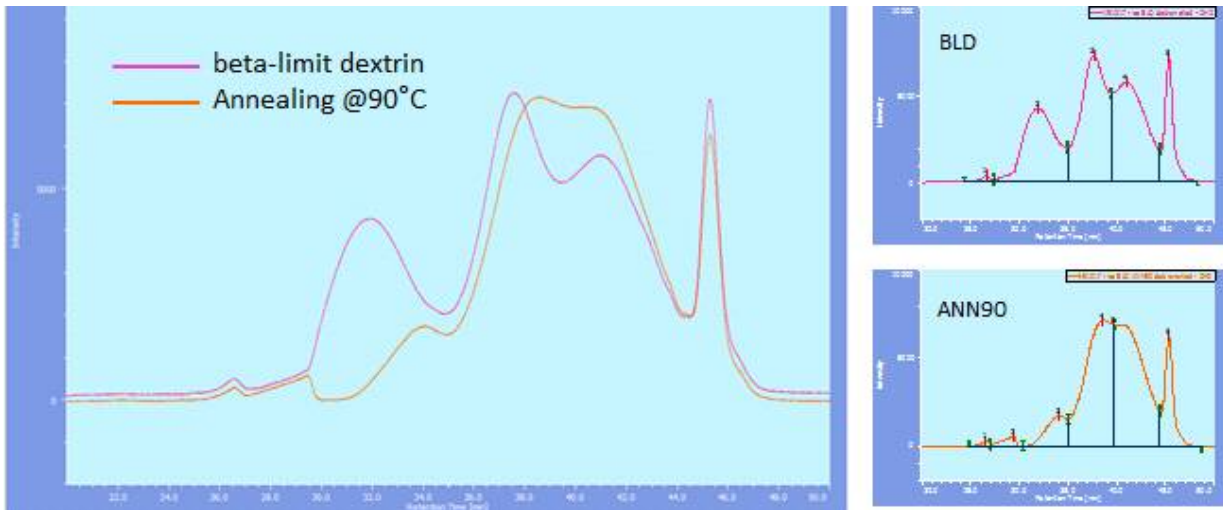
Debranching 시킨 β -limit dextrin 샘플들의 분자량 분포를 확인하였으며(Fig. 3-27), annealing에 의해 가지 사슬 길이 분포의 변화가 관찰됨(Fig. 3-26). 55° C annealing 샘플에서는 DP 21이상의 사슬의 상대적 함량이 감소하고 DP 20 이하의 사슬 전반에 걸쳐 그 양이 증가하였음. 특히 DP 4-10 범위의 짧은 사슬의 함량이 특징적으로 큰 폭으로 증가하였음. β -limit dextrin에서 특징적으로 가장 높았던 DP 3 사슬의 상대적 함량이 소폭 감소하였으나, 이는 다른 짧은 사슬들의 증가에 의한 상대적인 변화로 여겨짐. 90° C annealing 샘플에서는 55° C annealing 샘플보다 더 긴 범위인 DP 28 이상의 사슬부터 함량 감소가 관찰되었으며, DP 10 이하의 짧은 사슬 뿐만 아니라, DP 13-24의 중간 길이 사슬 증가가 특징적으로 관찰되었음. 즉, 고온에서의 annealing에 의해 전분 분자 단위의 구조에서 열분해가 일어날 수 있으며, 이때 반응 온도에 따라서 취약한 구조가 서로 다른 것으로 판단됨.



| Fraction | Beta-limit dextrin | | | | Annealing 55°C | | | |
|----------|--------------------|---------|--------|--------|----------------|----------|--------|--------|
| | RT (min) | Mw | DPw | Area% | RT (min) | Mw | DPw | Area% |
| 1 | 26.59 | 785400 | 4848.1 | 0.533 | 26.25 | 931281 | 5748.6 | 0.709 |
| 2 | 31.925 | 54212.4 | 334.6 | 24.173 | 29.072 | 226445.0 | 1397.8 | 1.685 |
| | | | | | 33.312 | 27055.9 | 167.0 | 18.922 |
| 3 | 37.623 | 3119.7 | 19.3 | 32.964 | | n.d. | | |
| 4 | 40.915 | 599.4 | 3.7 | 31.661 | 40.888 | 607.6 | 3.8 | 67.714 |
| 5 | 45.272 | 67.5 | 0.4 | 10.67 | 45.265 | 67.8 | 0.4 | 10.971 |

Fig. 3-27. Changes in molecular structure of β -limit dextrin (BLD) after annealing at 55° C

β -limit dextrin의 fraction 2에 해당하는 피크는 55° C annealing에 의해 2개의 피크로 분리되어 용출되었음. 해당 구조는 가지사슬 길이 분석에서는 검출되지 않은 고중합체로, 가수분해된 아밀로스 또는 이에 준하는 긴 사슬로 판단되며, 열분해에 의해 분자량이 감소하였음. 또한 fraction 3 해당하는 긴 분지 사슬 또한 분해되어 annealing 후에는 fraction 4의 broad한 피크에 편입된 것으로 여겨짐.



| Fraction | Beta-limit dextrin | | | | Annealing 90°C | | | |
|----------|--------------------|---------|--------|--------|----------------|--------|--------|--------|
| | RT (min) | Mw | DPw | Area% | RT (min) | Mw | DPw | Area% |
| 1 | 26.59 | 785400 | 4848.1 | 0.533 | 26.535 | 807346 | 4983.6 | 0.42 |
| 2 | 31.925 | 54212.4 | 334.6 | 24.173 | 29.428 | 189448 | 1169.4 | 1.502 |
| | | | | | 34.097 | 18257 | 112.7 | 7.063 |
| 3 | 37.623 | 3119.7 | 19.3 | 32.964 | 38.523 | 1987 | 12.3 | 39.461 |
| 4 | 40.915 | 599.4 | 3.7 | 31.661 | 41.092 | 549 | 3.4 | 40.34 |
| 5 | 45.272 | 67.5 | 0.4 | 10.67 | 45.277 | 67 | 0.4 | 11.214 |

Fig. 3-28. Changes in molecular structure of β -limit dextrin (BLD) after annealing at 90° C

90° C annealing 샘플의 경우(Fig. 3-28), 55° C annealing의 결과와 마찬가지로 β -limit dextrin의 fraction 2에 해당하는 피크가 2개의 피크로 분리되어 용출되었으나, 이 때 해당 피크의 상대적 면적이 약 24.2%에서 도합 8.5% 수준으로 눈에 띄게 감소하였음. 고온에 의한 열분해로 지방산과의 복합체 형성 등에 참여할 수 있는 매우 긴 사슬이 사라졌을 것으로 예상됨. 이는 IC 분석 결과에서 90° C annealing 처리에 비해 비교적 긴 사슬 영역의 분해가 일어남이 확인된 것과 유사하였음. Fraction 2의 감소는 중간 길이의 분지 사슬에 해당하는 fraction 4의 큰 증가를 유발하였으며, 31.7% 수준에서 처리 후 40.3% 수준을 나타내었음. 이러한 변화 양상은 중간 길이 사슬 함량이 증가한 IC 분석 결과와 유사하였음.

② β -limit dextrin의 물리적 처리에 의한 열적 특성 비교

호화시킨 생전분, β -limit dextrin, annealing 처리한 β -limit dextrin에서는 100° C 부근에서 용융 피크가 나타났으며, 이는 제1형 복합체와 관련되었을 것으로 판단됨. 제 1형 복합체는 비교적 덜 정렬된 형태로 존재하여 결정형보다는 반결정형에 가까운 특성을 가지는 것으로 알려져 있음. 앞서 기술한 바와 같이, 해당 시료들의 제조 과정에서 추가로 첨가된 지질은 없으므로, 쌀전분에 자연적으로 존재하는 지질이 제 1형 복합체의 형성에 관여한 것으로 여겨짐.

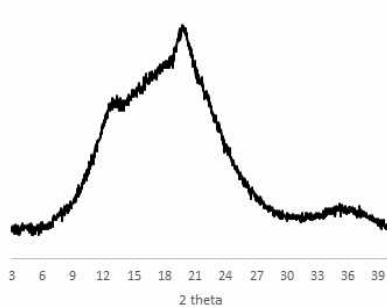
Table 3-16. Thermal properties of β -limit dextrin samples

| Sample | Peak I | | | | Peak II | | | |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| | $T_o(^{\circ}C)$ | $T_p(^{\circ}C)$ | $T_c(^{\circ}C)$ | $\Delta H(J/g)$ | $T_o(^{\circ}C)$ | $T_p(^{\circ}C)$ | $T_c(^{\circ}C)$ | $\Delta H(J/g)$ |
| Cooked rice starch | 94.6c | 100.7c | 106.3bc | 1.2c | | | | |
| | ± 0.8 | ± 1.2 | ± 0.5 | ± 0.0 | | | | |
| β -limit dextrin (BLD) | 94.5c | 100.3cd | 107.0bc | 2.4a | | | | |
| | ± 1.5 | ± 0.8 | ± 2.6 | ± 0.2 | | | | |
| BLD annealing@55°C | 91.7c | 98.2d | 103.7c | 2.0b | 117.1b | 133.6b | 145.2b | 4.4b |
| | ± 2.7 | ± 0.7 | ± 0.3 | ± 0.1 | ± 2.5 | ± 1.5 | ± 1.2 | ± 0.3 |
| BLD annealing@90°C | 100.8b | 105.0b | 109.4b | 0.1d | 126.8a | 148.3a | 159.9a | 7.8a |
| | ± 0.1 | ± 0.1 | ± 0.6 | ± 0.0 | ± 0.8 | ± 0.4 | ± 0.2 | ± 0.6 |
| BLD \times LA complex | 110.4a | 116.5a | 123.3a | 2.3ab | | | | |
| | ± 0.9 | ± 1.2 | ± 1.1 | ± 0.2 | | | | |

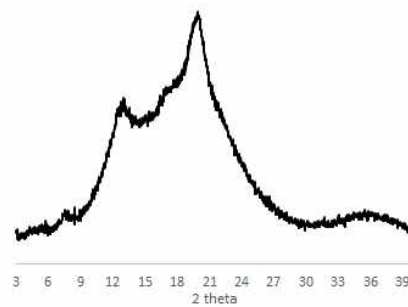
Annealing 처리한 β -limit dextrin에서는 130° C 이상의 매우 높은 온도 범위에서 용융 피크가 관찰되었음. 이는 일반적으로 아밀로스 사슬 간의 이중 나선 구조에서 발견되는 용융 피크와 유사한 온도임. 따라서 annealing을 통해 일반 β -limit dextrin에서는 나타나지 않는 새로운 구조가 생성되었을 것으로 예상됨.

Lauric acid와 복합체를 형성시킨 β -limit dextrin은 이는 다른 시료들과 유의적으로 높은 온도 범위에서 용융 피크가 관찰되었으며, 이는 앞서 기술한 바와 같이 제 2형 복합체에 해당하는 온도 범위임. 이 경우, 90° C annealing 시료와 같은 온도에서 시료가 제조되었지만 130° C 부근의 용융 피크는 나타나지 않았는데, 해당 구조(아밀로스 및 유사 구조 사슬의 이중 나선)의 형성에 참여할 수 있는 긴 사슬들이 이중나선 구조보다는 지방산과의 복합체 구조 형성에 적극적으로 참여한 것으로 해석됨.

③ β -limit dextrin의 물리적 처리에 의한 결정 특성 비교



(a) cooked native starch



(b) β -limit dextrin

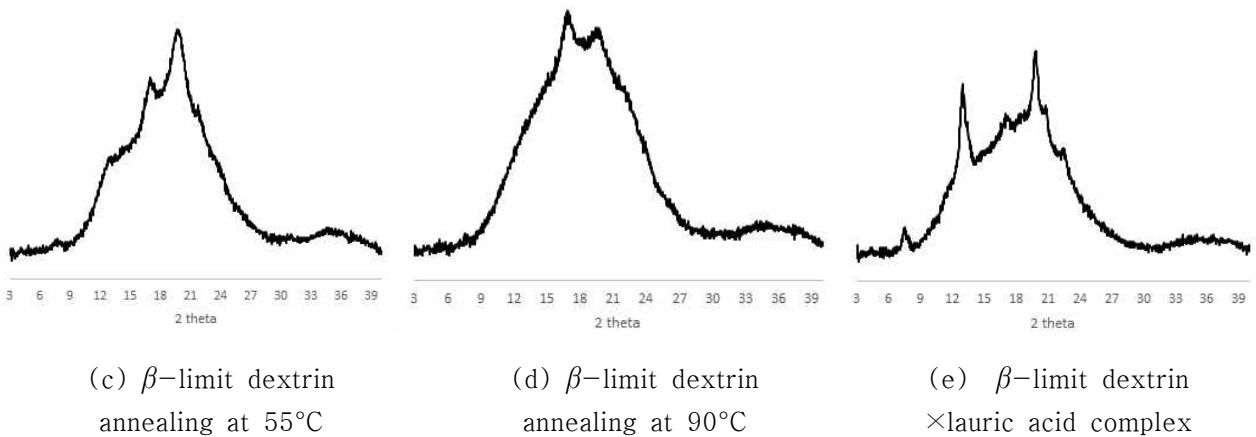


Fig. 3-29. X-ray diffraction patterns of β -limit dextrin samples

호화시킨 생전분은 전반적으로 무정형 커브에 가까운 형태를 바탕으로 일부 13° 및 20° 에서 약한 V-type 피크가 관찰됨. β -limit dextrin은 V-type에 더불어 약한 B-type의 형태를 나타내어, 앞의 결과들에서 예상한 구조를 가지고 있음을 시사하였음. Annealing 처리한 β -limit dextrin의 X-선 회절 그래프에서도 V-type 피크가 관찰되어, 제 1형 복합체의 형성이 다시 한번 확인됨. 이 때, 해당 샘플들의 V-피크의 강도는 DSC 측정 결과에서 얻어진 ΔH 값과 비례하였음.

Annealing 처리한 β -limit dextrin 샘플들에서는 일부 B-type 특성을 나타내는 피크가 관찰되었음. 55°C annealing 샘플에서 17° 피크가 새롭게 등장하였으며, 90°C annealing 샘플에서는 17° 피크의 강도가 V-type 피크인 20° 피크보다 우세하게 나타났고, 24° 에서도 작은 피크가 관찰됨. 이러한 구조가 DSC에서 관찰된 고온의 용융 피크 (peak II)와 관련되었을 것으로 예상되며, annealing을 통해 B형 구조로의 재결정이 촉진된 것으로 판단됨. 이와 같은 B-type 결정형은 아밀로스과 같은 긴 사슬간의 재회합과 정렬에 의해 주로 발생하는 구조로, 제 3형 RS에서 주로 관찰되는 형태임. 한편 lauric acid와 복합체를 이룬 경우, 다른 샘플들과 비교하여 매우 뚜렷하고 확실한 V-type 피크(7.4° , 13° , 20°)를 나타내었으며, 이는 결정성을 가지는 제 2형 복합체에 의한 것임. 이러한 구조는 제 5형 RS로 분류됨.

④ β -limit dextrin의 소화흡수율 저감 효과 확인

본 연구에서 개발된 공정을 통해 제조한 β -limit dextrin의 소화흡수율 저감 효과를 확인하고, annealing 및 지질 복합체 형성을 통해 추가적인 소화율 감소를 일으키고자 하였음.

β -limit dextrin의 제조 공정에 boiling 과정이 포함되므로, 이를 고려하여 효소변형 및 물리적 처리를 하지 않은 생전분을 호화시켜 소화 특성을 비교하였음. 호화시킨 생전분의 RDS 함량은 78.9%로 매우 높았으며, 이는 호화에 의해 전분 입자의 결정성 및 분자 배열이 파괴되어 소화되기 쉬운 무정형을 띠기 때문임. β -limit dextrin은 효소처리하지 않은 일반 쌀전분보다 RDS가

감소하고 RS가 증가하였음. β -limit dextrin은 외부 가지 사슬의 길이가 짧아짐에 따라 내부에 존재하는 긴 아밀로펙틴 B형 사슬이 노출됨으로써, 그들 간 또는 아밀로스와 이중 나선 구조를 형성하거나 지질 등 다른 물질과의 상호작용 가능성이 증가하게 됨. X-선 회절 및 DSC 분석 결과 β -limit dextrin은 B형 결정형보다는 V형 결정 구조가 우선적으로 생성되었으며, 생전 분 대비 V형 결정형의 증가 및 제 1형 복합체 구조의 형성이 증가하였음을 확인하였음. 이러한 구조가 β -limit dextrin의 소화흡수를 저감 효과에 기여하였을 것으로 여겨짐.

Table 3-17. *in vitro* digestive properties of β -limit dextrin and its derivatives

| Sample | | RDS (%) | SDS (%) | RS (%) |
|------------------------------|----------|-------------|-----------|-------------|
| Cooked rice starch | | 78.9±0.4a | 6.0±0.7b | 15.2±0.5d |
| β -limit dextrin (BLD) | uncooked | 70.8±1.8bc | 6.6±0.6b | 22.6±1.3c |
| | cooked | 70.8±0.6bc | 5.6±0.6b | 23.6±0.3bc |
| BLD annealing@55°C | uncooked | 67.3±0.6de | 6.1±2.2b | 26.7±2.4ab |
| | cooked | 67.6±1.0cd | 5.9±1.1b | 26.5±1.4abc |
| BLD annealing@90°C | uncooked | 64.3±1.2def | 6.7±0.6b | 29.0±0.6a |
| | cooked | 65.3±6.5def | 6.5±1.6b | 28.2±1.4a |
| BLD ×LA complex | uncooked | 66.0±1.7de | 5.1±2.3b | 28.9±2.1a |
| | cooked | 62.5±1.3f | 10.0±1.0a | 27.5±0.3ab |

β -limit dextrin에 대한 물리적 처리에 의해 추가적인 *in vitro* 소화율 변화가 관찰되었음. 55° C 및 90° C에서의 annealing 결과, SDS 획분의 함량은 거의 비슷하였으나 RDS 획분이 감소하고 RS 획분이 유의적으로 증가하였음. 55° C annealing 샘플은 GPC에서 확인된 바와 같이 긴 사슬의 잔존 비율이 높으므로, β -limit dextrin과 마찬가지로 해당 구조가 지질과의 복합체 형성에 일부 참여하였을 것으로 판단됨. 아밀로펙틴의 분지 사슬의 길이가 더욱 감소하였으므로 내부 긴 사슬들 간의 재회합 기회가 보다 증가하여 B-type 결정형이 유도되었으며, 이로 인해 V-type 결정형의 감소에도 불구하고 RDS 감소 및 RS 증가가 나타난 것으로 판단됨. 90° C annealing 샘플은 긴 사슬 및 아밀로스와 유사한 고분자 물질 함량이 매우 낮아 β -limit dextrin 또는 55° C annealing 샘플에서 관찰된 제 1형 복합체의 형성은 거의 일어나지 않았음. 그러나 중간 가지 사슬 및 내부 B형 사슬로 예상되는 대부분의 구조가 B-type 결정형 형성에 참여한 것으로 보이며 이러한 구조가 90° C annealing 샘플의 RS를 이룬 것으로 여겨짐.

한편 β -limit dextrin이 가지고 있는 긴 사슬 구조가 지질과의 결합에 유리하다는 것이 확인되었는데, lauric acid를 첨가하여 반응시킨 경우 해당 구조가 제 2형 복합체의 형성에 기여한 것으로 판단됨. 고분자 및 긴 사슬이 단독으로 (*per se*) 존재하는 경우 90° C의 반응 온도에서 열분해가 관찰되었지만 (90° C annealing), 제 2형 복합체는 열에 안정하기 때문에 열분해되지 않고 RS 함량의 증가에 기여한 것으로 여겨짐. Lauric acid와의 복합체를 이룬 경우, 특히 cooking 시의 소화율에서 모든 시료 중 가장 높은 SDS 함량을 가졌음.

in vitro 소화율 측정 결과를 바탕으로, annealing 시료들의 저소화성은 B-type 결정 구조의 형성과 관련되어 있으며, lauric acid 복합체 시료의 저소화성은 제 2형 복합체 형성에 의한 V-type 결정 구조의 형성과 관련되어 있음을 확인함. 이 때, V-type 결정 구조가 B-type 결정 구조보다 더 열에 안정한 소화 저항성을 가지는 것으로 판단됨. 한편, 1차년도 연구 결과에 따르면 생전분은 가열 공정 (cooking)에 의해 일반 상태에 비해 RDS가 2배 이상의 큰 폭으로 증가함이 확인된 바 있으나, β -limit dextrin 및 이에 물리적 후처리를 통해 얻은 전분 소재들은 추가적인 가열에 의해 RDS의 유의적인 증가가 관찰되지 않아 열안정성을 가지는 소재로서의 활용 가능성이 기대됨.

3. 요약 및 결론

- 연속식 원심분리 장비를 사용하여 대용량 규모의 쌀전분 분리 가능성을 확인함. 원심분리 전 단백질 제거 정도에 따라 상업용 쌀 시료와 유사한 수준의 물리화학적 특성을 나타낼 수 있을 것으로 사료됨.
- 전분소재-지질 복합체 소재화를 위해 β -amylase 효소를 처리한 전분 소재인 β -limit dextrin 을 사용하였음. 생전분 대비 지질과의 복합체 형성 효율이 증가됨을 DSC 상에서의 모델 시험을 통해 확인하였으며, 이 때 지방산의 탄화수소 길이가 짧을수록 제 2형 복합체 형성능이 증가하였음. 실제 소재화를 시험한 결과, β -limit dextrin과 lauric acid의 반응을 통해 안정적인 제 2형 복합체가 형성되었음이 DSC 및 XRD를 통해 검증되었음. HMT를 통한 쌀전분과 지질의 복합체 형성 효과를 조사하였을 때 고수분 쌀가루(MC:28%)에서 olive oil 첨가 및 HMT 처리에 따른 페이스팅 패턴 변화가 나타남. 그러나 XRD와 *in vitro* 소화율 평가 결과, 소화율에 영향을 줄 수 있는 2형 복합체 형성능이 미비하였음. 따라서 전분의 입자성을 유지하면서 전분-지질 복합체를 형성할 수 있는 물리적 처리 조건의 최적화가 필요함.
- 식품용 β -amylase를 사용하고 물을 반응 용매로 하는 클린 라벨 공정을 통한 쌀전분의 생물 전환 공정을 확립하였으며, 유가식 배양을 도입하여 생산 수율을 2배 가량 증가시킴. 가지사슬 길이 및 분자량 분포를 분석하여 해당 공정을 통한 β -limit dextrin의 생성을 검증하고, *in vitro* 상에서 대조구 대비 소화흡수율 저감 효과를 확인하였음. 소화흡수율 저감 효과를 증대시키기 위하여 온도별 annealing (55° C 및 90° C) 및 지질복합체 형성을 통한 물리적 후처리 공정을 도입하였으며, 가열 공정에 안정한 저소화성 소재를 개발하였음. 이 때 소화흡수율 저감의 구조적 요인은 B형 또는 V형의 결정 구조의 형성임을 밝힘.

3. 소화흡수율 저감 기능성 전분 특성 평가 및 식품 적용 시험

3-1. 연구방법

가. 쌀전분 유래 소화흡수율 저감 기능성 전분의 식품 적용을 위한 대량 생산 공정 시험 및 확립

(1) 실험실 규모의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 생산 및 정제 시험

(가) 재료

쌀전분은 Sigma-aldrich에서 구입한 것을 사용하였으며, 지질은 lauric acid (C12:0, Sigma-aldrich), palm oil (큐원), MCT oil (Pipingrock) 등을 사용하였음. 전분의 구조를 변형시키기 위한 효소는 Novozymes의 식품용 β -amylase인 Secura를 사용하였음.

(나) 분리 정제 시험

쌀전분에 3차 증류수를 가하여 10% (w/v) 현탁액을 제조한 뒤, 90° C 항온수조에서 30분간 stirring하여 호화를 유도하였음. 이를 50° C 항온수조에 보관하여 해당 온도에 이르게 한 뒤, 전분 1 g 당 10 BAMU 상당의 β -amylase를 첨가하여 50° C에서 stirring하며 24시간 동안 반응시켰음. 끓는 물에 10분간 정치하여 효소 반응을 정지시켜 β -amylase 반응 원액을 제조하였음. 반응 원액 안의 고분자 물질 (β -limit dextrin, BLD)과 저분자 물질 (maltose)의 분리 정제를 위하여 PD-10 column (GE healthcare)을 이용하였으며, 예비실험 결과를 기반으로 반응 원액을 10배 희석하여 (1% 수준) 2.5 mL을 주입 후, 분리가 완료될 때까지 증류수를 공급하였음. 컬럼을 통과한 분획을 1 mL씩 회수하여 각 분획에서 iodine binding property에 의한 blue value 및 DNS 측정 및 ion chromatography를 이용한 maltose 농도를 측정하였음.

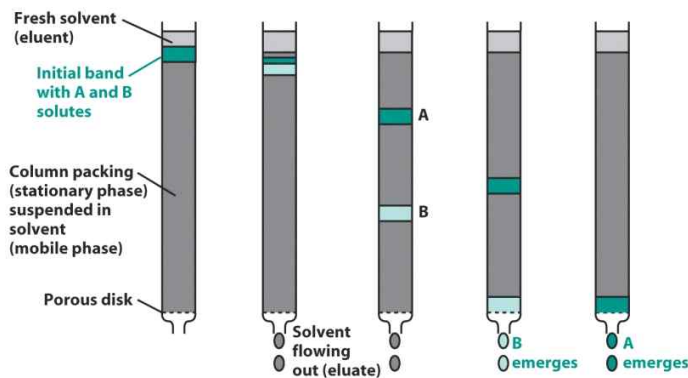


Fig. 3-30. Principles of separation by chromatography

(다) 대량 생산 및 산업화 전략 수립을 위한 식용유지 활용 시험

β -amylase 반응 원액에 3배 부피의 에탄올을 가하여 회수한 침전물을 증류수로 세척한 뒤 동결건조 하여 BLD를 준비하였음. 지질 복합체 형성을 위한 지질로는 시약용 lauric acid (C12:0, Sigma-aldrich)와, 2종의 식용 유지인 palm oil 및 MCT oil을 사용하였음. BLD:물:지질의 비율을 10:30:1이 되도록 하여 DSC 팬에 넣어 밀봉하였음. 이를 상온에 정치하여 수분평형시킨 뒤, Fig. X-X와 같이 DSC 상에서 온도를 변화시켜 복합체의 형성을 유도하였음. 그 직후 30° C에서 180° C까지 10° C/min의 속도로 온도를 증가시켜 가열하여 얻은 흡열 곡선으로

부터 전분-지질 복합체의 개시 온도 (To: onset temperature), 피크 온도 (Tp: maximum peak temperature), 종결 온도 (Tc: conclusion temperature)와 엔탈피 (ΔH : crystal melting enthalpy)를 구하였음.

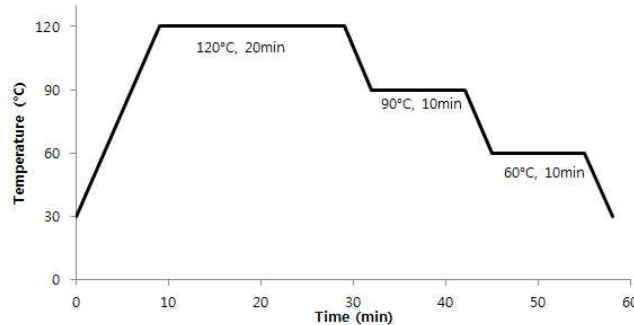


Fig. 3-31. DSC temperature profile for inducing *in situ* starch-lipid complex formation

(2) 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 pilot 규모 생산 공정 시험

(가) 재료

소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 제조를 위하여 국내산 쌀에서 분리한 멥쌀전분을 힐링숨 농장 영농조합법인 (경북 영덕군 소재)에서 제공받아 사용하였음. 예비실험 용도로 삼양사의 찹옥수수 전분을 사용하였음. 전분의 구조를 변형시키기 위한 효소는 Novozymes의 식품용 β -amylase인 Secura를 사용하였음.

(나) β -limit dextrin의 pilot 규모 생산 공정 시험

소화흡수율 저감 기능성 전분 소재를 제조하기 위하여, 한국식품연구원이 보유하고 있는 pilot scale의 가공 설비를 활용하였음. 상부형 교반기가 장착된 50L 규모의 스팀가열솥에 RO수를 가하고, 교반하며 찹옥수수 전분 또는 쌀전분을 서서히 가하여 약 5-10% (w/v) 전분 현탁액을 제조하였음. 스팀가열솥에 스팀을 주입하여 품온이 85° C 이상에 도달하는 시점부터 20분 이상 가열교반하여 충분히 호화시킨 뒤, 냉수를 주입하여 약 50° C로 냉각하였음. 이를 교반기가 장착된 발효기로 이송한 뒤, 전분 1 g 당 10 BAMU 상당의 β -amylase를 첨가하여 overnight 조건으로 반응하였음. 이를 다시 스팀가열솥으로 이송하여 20분동안 가열교반하여 효소를 실활시킨 뒤 냉각하여 β -amylase 반응 원액을 제조하였음. 생산 공정의 간소화 및 효율 증대를 위하여 이송 과정을 없애고 단일 설비를 활용하여 β -amylase 반응 원액을 제조하기 위하여, 상부형 교반기가 장착된 50L 규모의 진공추출·농축기를 활용하여, 동일한 공정을 진행하였음.



스팀가열솥
(A-5656-2, Lee metal products)



발효기
(모델명 미상, 대영)



진공추출·농축기
(COSMOS 660, 서강엔지니어링)

Fig. 4-32. Equipments for pilot-scale production of β -limit dextrin

(다) β -limit dextrin의 pilot 규모 정제 공정 시험

Pilot 규모로 생산된 β -amylase 반응 원액으로부터 maltose와 BLD를 분리하기 위하여, 6,000-30,000 Da의 MWCO를 갖는 분리막이 장착된 MF/UF 정제시스템을 활용하였으며 (SSE-MF50, SSE), 단회 여과, 다회 여과, 연속회석식 여과의 방법을 시험하였음. 여과 과정 중 횡수 및 효소 반응원액 (β -hydrolysate), UF 통과액 (filtrate), UF 미통과액 (concentrate)를 적당 농도로 희석하여 GPC 또는 ion chromatography에 주입하여, 각 용액의 BLD와 maltose의 상대적 분포 및 maltose 농도를 구하였음.



Fig. 4-33. MF/UF system for pilot-scale production of β -limit dextrin

(라) β -limit dextrin의 pilot 규모 지질 복합체 형성 공정 시험

(다)에서 분리정제한 BLD 농축액을 동결건조하였으며, 이를 다목적분쇄기 (DSMP-370, 덕산)로 분쇄하여 분말화하여 최종 BLD 시료를 회수하였음. pilot 규모에서 지질복합체 형성 공정을 수행하기 위한 장비로 상부에 교반기가 장착된 50L 규모의 진공추출·농축기를 사용하였으며, 5-10% 농도가 되도록 RO수에 분산시켜 90-95° C의 온도까지 가열한 뒤, 주정에 용해시킨 lauric acid를 BLD 대비 5% 중량비로 첨가하여 6시간 이상 교반하였음. 이를 교반하며 자연냉각하여 40° C 이하의 온도에 달하게 한 뒤, 2-3배 부피의 에탄올을 첨가하여 복합체 시료 침

전물을 형성하였음. 침전물은 일반 여과포에 옮겨 압착기로 잔여 에탄올을 제거한 뒤, 하이스 피드 호모 믹서로 RO수와 1:2 비율로 혼합하여 동결건조하였음.

(3) 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 대량 생산 시험

(가) 재료

pilot 규모의 생산 시와 마찬가지로, 제 1협동연구기관(경기대)에서 개발한 공정으로 생산한 맵쌀전분을 힐링숨농장 영농조합법인(경북 영덕군 소재)에서 제공받아 사용하였음. 전분의 구조를 변형시키기 위한 효소는 Novozymes의 식품용 β -amylase인 Secura를 사용하였음.

(나) 대량생산 공정 수립

개발 소재의 대량 생산은 초기 원료 (쌀전분) 투입량을 130 kg로 하여 2000L 규모에서 수행할 수 있도록 다음과 같이 설계하여 수행하였음.

① β -limit dextrin 대량 생산 공정

Table 3-18. Mass-production process of β -limit dextrin

| 공정 | 상세 | 장비 |
|----|--------|---------------------------------|
| 1 | 원료 혼합 | 물 1.35 ton, 쌀전분 130 kg |
| 2 | 가열(호화) | 90°C, 30분, 교반 |
| 3 | 냉각 | 50°C, 교반 |
| 4 | 효소첨가 | Beta-amylase (Food grade) |
| 5 | 효소반응 | 50°C, overnight, 교반 |
| 6 | 반응정지 | 90°C, 30분, 교반 |
| 7 | 냉각 | 40°C, 교반 |
| 8 | 여과 | 일반 체망 |
| 9 | 세라믹여과 | ceramic filtration (20 nm pore) |
| 10 | 동결건조 | 여과 농축액을 건조 |
| 11 | 분쇄 | 동결건조물을 분쇄 |
| 12 | 최종산물 | BLD |

② 지질 complex 대량 생산 공정

Table 3-19. Mass-production process of β -limit dextrin and lipid complex

| 공정 | 상세 | 장비 |
|----|-----------|---------------------|
| 1 | 원료 혼합 | BLD 20kg, 물 180kg |
| 2 | 가열 | 90°C, 30분, 교반 |
| 3 | 지방질첨가 | MCT 오일 (주정에 녹여서 첨가) |
| 4 | 복합체 형성 반응 | 95°C, 6 시간, 교반 |
| 5 | 농축 | 최소 volume으로 농축 |
| 6 | 이송 | 회수탱크로 이송 |
| 7 | 냉각 | 40°C 이하 |
| 8 | 주정 첨가 | 농축액의 3배 부피 |

| | | | |
|----|------------|-----------------------------|---------|
| 9 | 침전물회수 | 침전물 압착하여 잔여 주정 제거 | 압착/작습기 |
| 10 | 혼합 | 침전 회수물 + 물 (1:2-1:4) 혼합액 제조 | 하이스피드믹서 |
| 11 | 동결건조 | 침전 회수물 혼합액 동결건조 | 동결건조기 |
| 12 | 분쇄 (최종 산물) | 건조물 분쇄하여 회수 | 다목적분쇄기 |

(4) 시험 생산 소재의 지질복합체 형성 검증

(가) DSC를 이용한 전분의 열 특성 분석

시차주사열량계(Diamond DSC, Perkin-Elmer Inc., Waltham, MA, USA)를 사용하여 전분의 호화와 관련된 시료의 열 특성을 분석하였음. 전분과 증류수를 1:3의 비율로 팬에 넣어 밀봉하고 상온에 정치하여 수분평형시켰음. 30° C에서 180° C까지 10° C/min의 속도로 온도를 증가시켜 가열함. 이때 얻은 흡열 곡선으로부터 개시 온도 (To: onset temperature), 피크 온도 (Tp: maximum peak temperature), 종결 온도 (Tc: conclusion temperature)와 엔탈피 (ΔH : crystal melting enthalpy)를 구하였음.

(나) 결정성 분석

분말 X-선 회절 장치 (Empyrean XRD, Malvern Panalytical, Royston, United Kingdom)를 사용하여 2θ 범위 3° -40° 에서 X-선에 의한 회절 패턴을 구하여 결정 특성을 분석하였음.

(다) *in vitro* 소화 특성 분석

Pancreatin (P7545, activity 8×USP/g, Sigma-Aldrich) 2 g을 증류수 24 mL에 넣고 10분간 교반하였음. 이를 1,500×g로 10분간 원심분리 시킨 후 상층액 20 mL를 취해 증류수 3.6 mL, amyloglucosidase (Sigma-aldrich) 0.4 mL과 혼합하여 효소 용액을 제조하였음. 각각의 전분 시료를 2 mL-microtube에 30 mg씩 넣은 후, sodium acetate buffer (pH 5.2) 0.75 mL에 분산시켰음. 전분 분산액을 사용 직전 10분 동안 37° C에서 보관하여 해당 온도에 이르게 하였음. 효소 용액 0.75 mL를 각 시료가 담긴 tube에 넣고 37° C shaking incubator에서 240 rpm으로 교반시켜 가수분해 반응을 진행시켜 최종 산물을 포도당 형태로 얻어내었으며, 각 tube를 10분간 끓여 효소의 가수분해 반응을 정지시킴. 이를 원심 분리하여 상층액에 녹아있는 포도당의 농도를 GOD-POD assay를 이용하여 분석하였음. 가수분해 이전 전분의 양과 가수분해에 의해 생성된 포도당의 양을 비교하여 전분의 소화율을 계산하였음. 10분간 효소 반응시켜 생성된 글루코스의 양으로 RDS를 정의하여 계산하며, SDS의 분율은 10분과 240분 사이의 반응에서 가수분해된 글루코스의 양으로 계산하였음. 240분 이후에도 가수분해되지 않은 양을 RS로 정의하였음.

나. 대량 생산 전분 소재의 물리적 특성 평가

(1) 재료

가.에서 만들어진 Pilot 및 대량 생산 공정을 통해서 생산된 소화흡수율 저감 쌀전분 소재의 특성을 평가하였으며, 이를 기존에 lab scale로 생산한 시료의 특성과 비교하였음. 구체적으로, Sigma Aldrich에서 구입한 쌀전분, 힐링습농장 영농조합법인 (경북 영덕군 소재)에서 구입한 쌀전분, Pilot scale 제조한 BLD와 BLD-LA 복합체, 대량생산으로 제조한 BLD와 BLD-MCT 복합체 시료를 사용하였음.

(2) 대량생산 전분소재의 paste 특성 평가

(가) Paste clarity

15mL 튜브에 1% 전분 현탁액을 제조 하여 (0.05g 전분 (건물기준), 5mL 증류수) 95° C에서 5분 간격으로 현탁액을 교반하며 가열하였음. 이를 5분간 상온에서 냉각한 뒤 UV-Vis 분광광도계로 650nm에서의 투과도(%T)를 측정하였음.

(나) Close-packing concentration (C*), Swelling power

50mL 튜브에 1% 전분 현탁액을 제조함 (0.1g 전분 (건물기준), 10mL 증류수). 현탁액을 50° C, 70° C, 90° C로 설정된 항온수조에서 30분간 정치한 뒤, 5분간 상온에서 냉각하여 3000 rpm에서 30분간 원심분리를 수행하였음. 상등액을 조심스럽게 따라낸 뒤 침전물의 무게를 칭량한 뒤, 다음과 같은 식에 의하여 C*, swelling power를 계산하였음.

$$C^*(\%) = \frac{\text{전분의 무게 (건물기준)}}{\text{침전물의 무게}} \times 100$$

$$\text{Swelling power(g/g)} = \frac{\text{침전물의 무게} \times 100}{\text{전분의 무게 (건물기준)} \times (100 - \%CHL)}$$

(다) Solubility

(나)와 동일한 방법으로 준비한 시료의 원심분리 상등액 전체를 취하여 120° C 오븐에서 2시간동안 건조 후 무게를 측정함. solubility는 아래의 계산식을 이용하여 구함. 추가적으로 0.5%, 5% 전분 현탁액을 제조함.

$$\text{Solubility}(\%) = \frac{\text{건조된 상등액의 무게}}{\text{전분의 무게 (건물기준)}} \times 100$$

(라) Carbohydrate leaching (%CHL)

(나)의 과정에서 분리된 상등액 1mL과 5% 페놀용액 1mL을 넣고 섞은 뒤 95% 황산용액

5mL을 첨가하여 상온에서 30분간 방치시킨 후 UV-Vis 분광광도계로 485nm에서 흡광도(Abs)를 측정하였으며, 포도당 농도별 흡광도로 작성한 표준 곡선과 비교하여 상등액에 용출된 총당을 정량하였음.

(마) Emulsion stability index (ESI)

5mL의 증류수에 전분을 넣어 2% 및 5% 현탁액을 제조함. 현탁액에 Corn-oil 5g을 넣고 Red-dye 0.2mL을 넣어 염색을 진행함. Homgenizer를 이용하여 약 3분간 균질화시킴 (20,000 rpm). 균질화 시킨 후 3,000g에서 30분간 원심분리함. 원심분리 후 상층부분의 cream layer의 부피를 측정함. ESI는 다음의 계산식을 이용하여 구함. 비교를 위해 상업적으로 사용되는 유화제인 Emulaid ((주)대상)과 비교하였음.

$$ESI = \frac{\text{Final emulsion volume (only cream layer)}}{\text{Initial emulsion volume}}$$

다. 대량 생산 전분 소재 활용 식품 적용 시험

(1) 소화습수를 저감 소재 적용 식품 1 (단백질 셰이크)

(가) 재료

대량생산 공정으로 생산된 소화율 저감 소재(BLD-MCT)를 활용하여 단백질 셰이크를 제조하였음. 이를 위해 whey protein isolate(BENETEIN), MALTRIN QD M585 maltodextrin(말토덱스트린 DE 14-20), MALTRIN QD M500 maltodextrin(푸어텍스 DE 10-12), carrageenan(ES식품원료), potassium citrate tribasic monohydrate와 potassium phosphate monobasic는 Sigma-Aldrich 제품을 이용하였고, banana flavor(PB-160411, (주)이에스기술연구소), aspartame((주)이에스기술연구소), FD&C Yellow #5(AF치자황 600, (주)이에스기술연구소)를 사용하였음.

Table 3-20. Formulation of protein shake

| Ingredients | Percent by weight |
|--|-------------------|
| Whey protein isolate | 45.03 |
| MALTRIN QD M585 maltodextrin | 40.06 |
| MALTRIN QD M500 maltodextrin | 10.85 |
| Carrageenan | 0.50 |
| Potassium citrate tribasic monohydrate | 0.27 |
| Potassium phosphate monobasic | 0.27 |
| Banana flavor | 0.25 |
| Aspartame | 0.06 |
| FD&C Yellow #5 | To suit |

(나) 소화흡수율 저감 소재 적용 웨이크 제조

웨이크 제조는 mix powder 40 g에 8 ounces(약 237 mL)의 물(7℃) 또는 우유를 넣고 고르게 섞일 때까지 흔들어서 제조하였음. 물과 우유는 냉장 보관하여 차가운 상태로 사용하였음. Mix powder는 carrageenan, potassium citrate tribasic monohydrate, potassium phosphate monobasic, banana flavor, aspartame를 먼저 고르게 혼합한 후, whey protein isolate와 2가지 maltodextrin를 넣고 고르게 섞일 때까지 부드럽게 섞었음. 소화흡수율 저감 소재는 MALTRIN QD M585 maltodextrin을 0, 25, 50, 100% 대체하여 농도별에 따라 비교하였음.



Fig. 3-34. Procedure of protein shake blended with low-digestible starch

또한 바나나 향을 첨가하여 제조한 웨이크의 색상을 나타내기 위하여 식용 황색색소를 5, 10, 26 mg/237 mL로 농도별로 첨가하여 실험하였고, 소수의 인원으로 평가한 관능 기호도에 따라 5 mg으로 설정하였음.

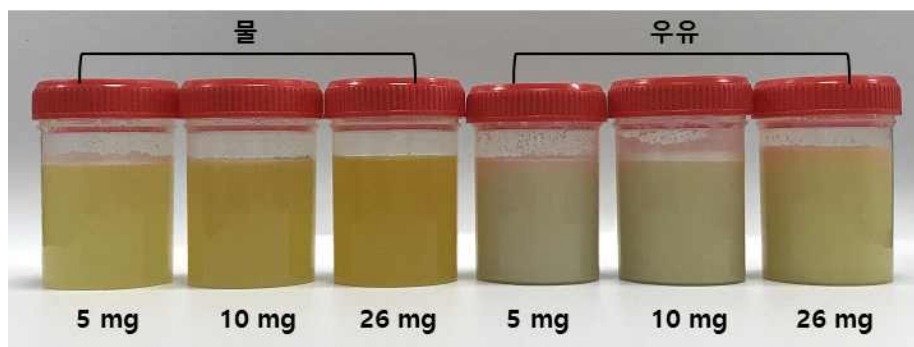


Fig. 3-35. Prototype of protein shake at various contents of Yellow #5

(다) 웨이크의 색도 측정

웨이크의 색도 측정은 spectrophotometer(CM-5, Konica Minolta, Japan)을 이용하여 liquid 조건으로 측정하였음.

(라) 웨이크의 점도 측정

웨이크의 점도 측정은 rheometer(RST-SST, Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였고, 60

rpm의 속도에서 30초간 분석하였음.

(2) 소화흡수율 저감 소재 적용 식품 2 (즉석스프)

(가) 재료

소화율 저감 소재로 즉석스프 제조를 위한 기본 재료로 감자혼합분(주선인), 전지분유(서울우유), 무수결정포도당(큐원), 말토덱스트린(ES식품원료), 유청분말(주이든타운에프앤비), 크림분말(대상), 야채스톡분말(Calnort, Caldos del Norte S.L.), 양파분말(맛기원), L-글루탐산나트륨(미원, 대상), 정제염(본소금, (주)한주), 구아검(ES식품원료)을 사용하였음.

Table 3-21. Formulation of instant soup

| Ingredients | Percent by weight |
|---------------|-------------------|
| 감자혼합분 | 28.00 |
| 전지분유 | 27.00 |
| 무수결정포도당 | 14.00 |
| 말토덱스트린 | 13.25 |
| 유청분말 | 3.50 |
| 크림분말 | 2.50 |
| 야채스톡분말 | 1.00 |
| 양파분말 | 2.00 |
| L-글루탐산나트륨(미원) | 1.00 |
| 정제염 | 0.80 |
| 구아검 | 0.20 |

(나) 소화흡수율 저감 소재 적용 즉석스프 제조

즉석스프 제조는 57 g의 mix powder에 물(80°C) 230 mL을 붓고 고르게 섞일 때까지 저어서 제조하였음. 소화율 저감 소재는 무수결정포도당 및 말토덱스트린을 대체하였음. 무수결정포도당을 100% 대체한 것을 glucose-substitution(Glucose-S), 말토덱스트린을 100% 대체한 것을 maltodextrin-substitution(Maltodextrin-S), 무수결정포도당과 말토덱스트린을 모두 대체한 것을 π glucose and maltodextrin-substitution(G and M-S)로 하였음.

(다) 즉석스프의 색도 측정

즉석스프의 색도 측정은 spectrophotometer(CM-5, Konica Minolta, Japan)을 이용하여 liquid 조건으로 측정하였음.

(라) 즉석스프의 점도 측정

즉석스프의 점도 측정은 rheometer(RST-SST, Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였고, 60

rpm의 속도에서 30초간 분석하였음. 스프의 온도는 $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 water bath에서 유지시키면서 측정하였음.

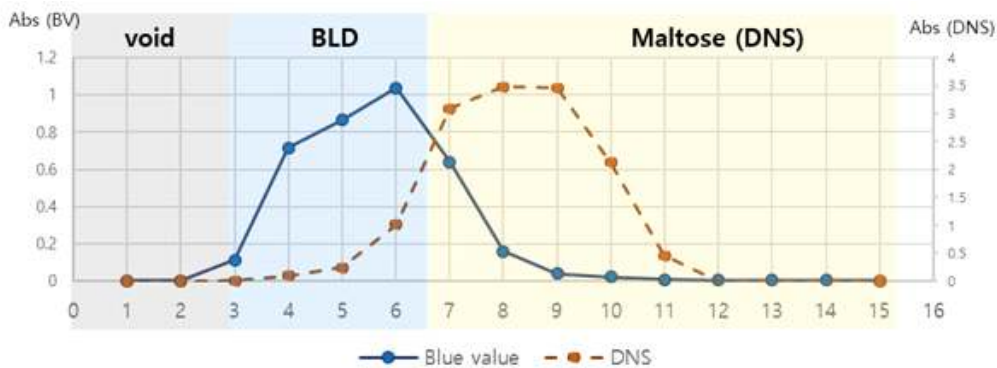
3-2. 연구결과

가. 쌀전분 유래 소화흡수율 저감 기능성 전분의 대량 생산 공정 시험 및 확립

(1) 실험실 규모의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 생산 및 정제 시험

전년도 연구 수행 결과, 실험실 수준의 생산 공정에서 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재를 생산하기 위하여 효소반응 완료 후 에탄올을 3배 부피로 첨가하여, 용해도 차이에 의해 고분자를 침전시키는 원리를 활용하여 최종 소재를 분리하였음. 그러나 이와 같은 방법은 대량 생산 시 침전물을 원심분리로 회수하는 과정의 번거로움이 있으며, 에탄올 및 주정과 같은 인화성 물질을 식품 생산 설비에서 활용하기 어렵다는 문제점과 폐수 처리의 어려움이라는 한계를 가졌음. 따라서 본 소재의 대량 생산 효율성을 높이기 위하여 분자량 차이에 의해 크로마토그래피 활용 분리 전략을 시험하였음.

(a)



(b)

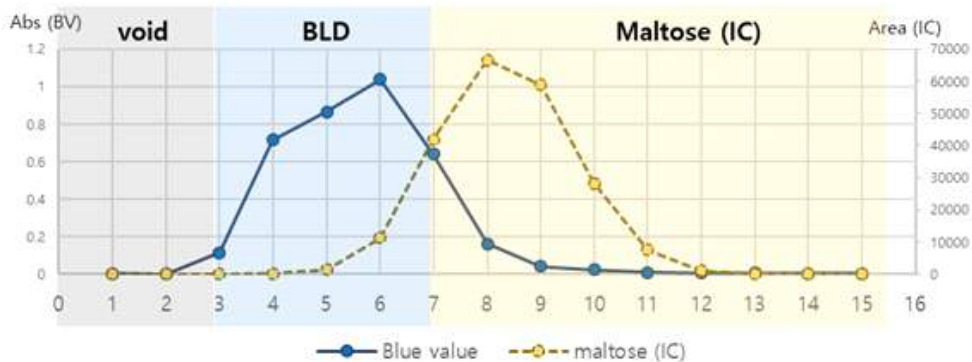


Fig. 3-36. Blue value and maltose content distribution for each fraction recovered through PD-10 column

각획분의 iodine binding 특성 (blue value) 및 maltose 농도 (DNS 및 IC)를 분석한 결과, 고

분자의 BLD는 3-8번 회분에 걸쳐 검출되었으며, maltose는 6-11번 회분에 걸쳐 검출되었음. 두 물질의 분자량이 큰 차이를 나타내므로 분리되어 용출되는 현상을 관찰하여 크로마토그래피 원리에 의한 분리 정제 가능성을 확인하였으며, 이 때 각 물질을 최고 농도로 함유하는 회분은 BLD는 6번, maltose는 8번 회분이었음. 그러나 6-8번 회분에서는 두 물질이 모두 높은 수준으로 공존하였는데, 이는 반응 원액 상에서 두 물질의 농도가 모두 높아 분리 효율이 떨어진 것으로 판단됨. 컬럼의 크기와 유속을 조절할 수 없는 일반 중력 기반 크로마토그래피 기법으로는 두 물질을 고순도로 분리정제하는 것이 어려울 것으로 예상되며, 실제 pilot 이상의 규모에서 활용하고자 하는 경우 주입 농도 및 컬럼의 길이, 유속 등의 최적화가 요구됨.

(2) 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 pilot 규모 생산 공정 시험

본 소재의 대량 생산 효율성을 높이기 위하여 ultrafiltration (UF, 한외여과) 시스템을 활용한 분리 전략을 시험하였음. UF는 당류·단백질등의 생체물질 및 고분자물질등의 분리에 이용될 수 있으며, 막의 UF 막의 분리 성능은 분획분자량을 바탕으로 나타냄. 여과 과정 중 UF filter의 오염(fouling)을 최소화하고 분리 효율을 높이기 위하여 분리하고자 하는 대상 물질에 따라 적절한 막 및 모듈의 선정, 최적 운전 조건등의 확립이 요구됨. 본 연구에서는 BLD와 maltose를 효과적으로 분리하여 최종 물질의 순도를 높이기 위해 UF 공정 운용 전략 및 filter의 pore size 등을 다양하게 시험하였음.

(가) UF 단회여과에 의한 분리정제 평가

UF 단회 여과에 의한 분리정제를 시험하였음. 10% 찰옥수수 전분 현탁액으로부터 BLD를 제조하였으며, MWCO 6,000 Da 크기의 filter를 사용하였음. UF에 의한 물질의 분리 원리와 공정 모식도를 Fig. 4-37에 나타내었음. 이 때 저분자인 maltose는 물에 완전히 용해된 상태로 필터를 통과하여 filtrate에서 검출되며, 고분자인 BLD는 filter를 통과하지 못하여 concentrate 내에 농축되어 회수될 것으로 예상하였음. 효소 반응액 (β -hydrolysate), UF 통과액 (filtrate), UF 미통과액(concentrate)을 각각 회수하여 고분자 및 저분자 물질의 상대적인 분포를 비교하였음.

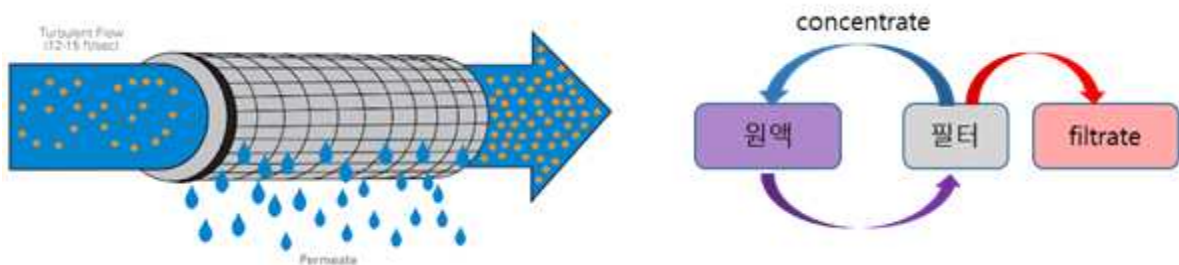


Fig. 4-37. Principles of UF (left) and schematic diagram of single-time UF process (right)

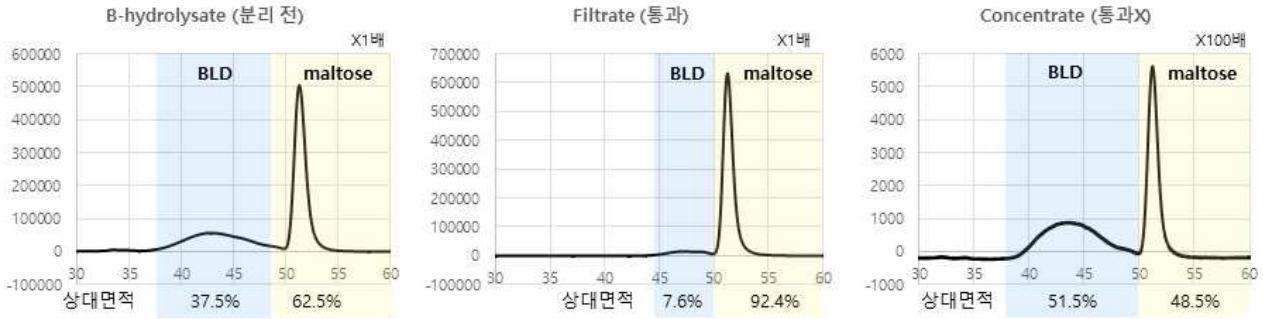


Fig. 3-38. GPC chromatogram before and after single-time UF process

반응 원액의 GPC 분석 결과, 2개의 주요 피크가 관찰되었음. 두 피크 중 먼저 용출되어 나온 피크는 상대적으로 고분자량을 가지는 물질로, broad한 형태를 띠어 넓은 분자량 범위를 가지는 BLD였음. 나중에 용출되어 나온 피크는 좁은 영역에서 비교적 sharp하게 관찰되었으며, 반응액 속에 고농도로 존재하는 저분자의 maltose였음. 이 때 각 피크의 상대적인 면적 비율은 37.5:62.5로, maltose 농도가 매우 높게 관찰되었음. 1회 분리 공정을 거친 후, filter를 통과한 물질은 92.4%가 maltose로, BLD는 일부 저분자 영역을 제외하면 거의 filtrate에 혼입되어 나오지 않고 concentrate 내에 잔존되어 효율적으로 두 물질의 분리가 가능함을 확인하였음. 그러나 concentrate 분석 결과, BLD의 상대 비율이 51.5%로 증가하는 동시에 maltose의 상대 함량이 크게 감소하였으나 여전히 48.5% 수준의 고농도에 해당하여 BLD의 순도를 높이기 위한 공정 수정이 요구되었음.

(나) 다회여과에 의한 분리정제 평가

(가)의 단계에서 단회 여과에 의해 BLD를 분리할 수 있는 가능성을 확인하였으나, 순도를 높이기 위해 maltose의 추가 제거 공정을 도입하고자 하였음. 이를 위해, 아래의 Fig. 3-39에 나타낸 바와 같이 단회 여과 후 회수한 concentrate(농축액)를 재회석하여 다시 필터를 통과시키는 작업을 5회 반복하는 다회 여과 공정을 고안하였음. 단회여과 시험과 동일하게 10% 찰옥수수 전분 현탁액으로부터 BLD를 제조하였음. 한편 기존 공정에서 6,000 Da MWCO 수준에서는 UF 공정 중 BLD의 손실이 거의 발생하지 않았기 때문에, 유속 증가 등 분리 공정의 효율을 증대시키기 위하여 10,000 Da의 MWCO를 가지는 막을 이용하여 시험하였음.



Fig. 3-39. Schematic diagram of repetitive UF process

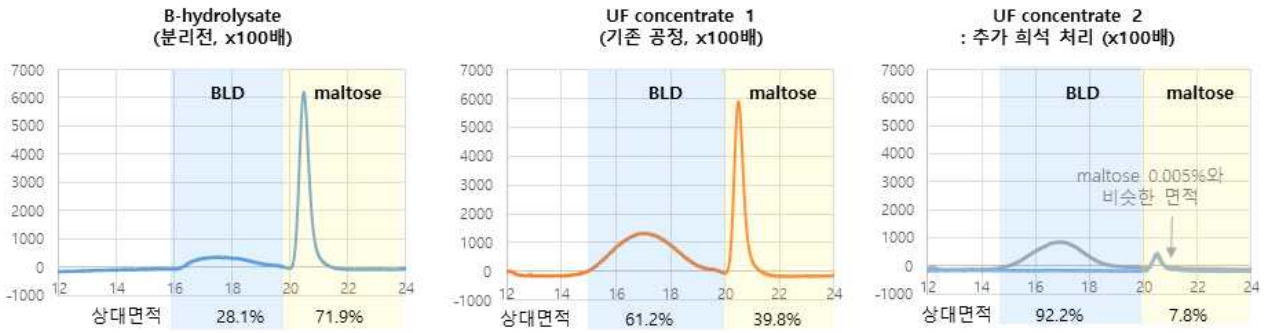


Fig. 3-40. GPC chromatogram before and after repetitive UF process

반응 원액의 GPC 분석 결과, BLD와 maltose의 상대적인 피크 면적 비율은 28.1:71.9로 확인되었음. 기존의 공정처럼 1회 분리 공정을 거친 후 concentrate를 분석한 결과, BLD 61.2%, maltose 39.8%로 확인되어, 기존 (51.5%:48.5%) 더 큰 pore size의 UF 분리막을 사용하는 경우 동일한 횟수의 분리 공정에서도 maltose 제거 효율을 높일 수 있음을 확인하였음. 한편 5회 반복 여과를 거친 후 회수한 concentrate를 분석한 결과, maltose 피크가 눈에 띄게 감소하였으며, 이는 0.005% 농도 수준의 maltose와 비슷한 면적에 해당하였음. 따라서 다회 여과 방식을 통해 단회 여과에 비해 효율적으로 maltose를 제거하여 고순도의 생산물을 회수할 수 있음을 확인하였음.

(다) 연속회석식 여과에 의한 분리정제 평가

(나)의 결과를 통해 다회 여과 시 고순도의 물질 분리가 가능함을 확인하였으나, 회분식 공정의 번거로움을 단순화시켜 공정의 효율성을 높이기 위해 아래의 Fig. 3-41에 나타난 바와 같은 연속식 공정을 고안하였음. 10% 찹옥수수 전분 현탁액으로부터 BLD를 제조하였으며, 30,000 Da의 MWCO를 가지는 막을 이용하여 시험하였음. 반응 원액 단계에서 여과를 1회 실시하여 고농도의 maltose를 1차로 제거한 뒤 (C1), RO수를 연속적으로 분당 400-500 mL의 속도로 투입하여 연속회석을 실시하였으며, 1시간 간격으로 UF 통과액 (filtrate), UF 미통과액 (concentrate)을 회수하여 잔존 maltose 농도를 측정하였음 (C2-C11, F2-F11). concentrate 내 maltose가 충분히 제거된 이후에는 RO수 공급을 중단하고 여과를 1회 실시하여 물을 제거하고 농축하였음 (C12).



Fig. 3-41. Schematic diagram of continuous UF process

Table 3-22. Separation efficiency and residual maltose concentration during continuous UF

process

| sample | GPC 분석 (Area%) | | IC 분석 (maltose 농도, mg/mL) | | | |
|--------|----------------|---------|---------------------------|-------|------|-------|
| | BLD | maltose | 반응원액 | | 반응원액 | |
| 반응원액 | 38.15 | 61.86 | 반응원액 | 55.55 | 반응원액 | 55.55 |
| C1 | 52.76 | 47.24 | C1 | 50.77 | F1 | 50.27 |
| C2 | 63.08 | 36.92 | C2 | 39.58 | F2 | 41.06 |
| C3 | 72.78 | 27.22 | C3 | 26.78 | F3 | 30.44 |
| C4 | 82.76 | 17.24 | C4 | 15.05 | F4 | 18.13 |
| C5 | 88.69 | 11.31 | C5 | 7.36 | F5 | 7.70 |
| C6 | 93.23 | 6.77 | C6 | 4.33 | F6 | 5.10 |
| C7 | 96.29 | 3.72 | C7 | 1.78 | F7 | 1.89 |
| C8 | 97.87 | 2.13 | C8 | 1.09 | F8 | 1.45 |
| C9 | 98.83 | 1.17 | C9 | 0.55 | F9 | 0.73 |
| C10 | 99.40 | 0.60 | C10 | 0.33 | F10 | 0.47 |
| C11 | 99.64 | 0.36 | C11 | 0.20 | F11 | 0.21 |
| C12 | 99.55 | 0.45 | C12 | 0.31 | - | - |

반응 원액에서 BLD와 maltose의 상대적인 피크 면적 비율은 38.15:61.84으로 확인되었으며, 이 때 maltose의 농도는 55.55 mg/mL 수준이었음. 1회 여과 후 (C1) concentrate 내의 maltose 농도는 50.77 mg/mL 수준으로 감소하였음. RO수를 연속적으로 투입하여 희석과 여과를 동시에 수행하며 시간별로 concentrate를 분석한 결과, 공정이 계속될수록 concentrate 내의 BLD가 차지하는 순도가 증가하고 maltose의 농도는 감소하였음. 구체적으로, BLD의 상대적인 면적비는 초기 단계에 가파르게 상승하여 6시간만에 90%를 상회하는 동시에 maltose 농도 또한 초기 농도의 10% 미만인 4.33 mg/mL를 나타내었음. maltose 농도가 1 mg/mL 미만이 되는 9시간 이전에서 여과공정을 중단하는 것이 적합할 것으로 판단되었으며, 특히 초기 4시간 이하의 여과액(filtrate)에서는 다른 저분자 당이 혼입되지 않은 maltose를 고농도로 얻을 수 있으므로, 이를 회수하여 농축하는 경우 고품질의 maltose 제품 생산에 이용할 수 있을 것으로 판단됨.

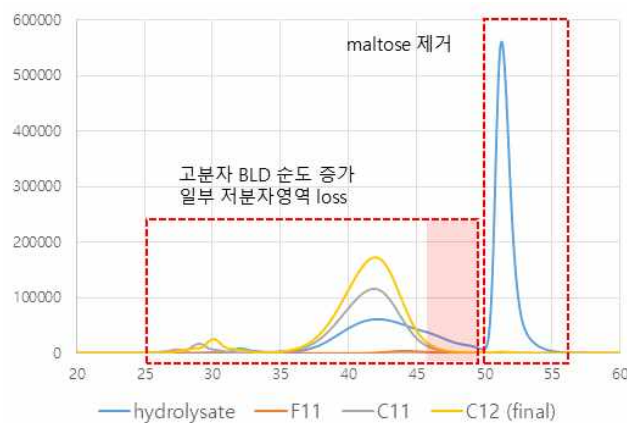


Fig. 3-42. GPC chromatogram before and after continuous UF process

여과 및 최종 농축 완료 후 concentrate를 분석하여 분리 공정 이전의 반응 원액과 비교한 결과, 반응 원액에서는 고분자 영역이 넓은 영역에서 낮은 피크로 나타나고 maltose의 피크가 매우 높게 관찰된 반면, C11 및 최종 농축액인 C12에서는 maltose에 해당하는 피크가 관찰되지 않았음. 또한 35-50분 이전에 검출된 고분자 피크의 높이가 증가하고 RT 영역대가 줄어들

어 순도가 증가함을 알 수 있었음. 이는 한편으로 고분자 물질 중에서도 상대적으로 분자량이 낮은 영역이 분리 여과 과정에서 일부 손실되었음을 가리키나, 소화흡수율 저감 구조의 형성에는 고분자에 해당하는 물질이 주요하기 기여하므로, 오히려 최종 산물로부터 생리기능성 증진 소재를 최종적으로 생산하기 위해서는 이러한 결과가 더 유리하게 작용할 수 있을 것으로 판단됨.

(라) 쌀전분 유래 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재의 pilot 규모 생산

(가)-(다)에서 시험한 결과를 기반으로 (다)의 공정으로 최종 공정 조건을 확립하여, 본시험으로서 5% 쌀전분 현탁액으로부터 BLD를 제조하였음. 찰옥수수 전분과는 달리 본시험에서 사용한 쌀전분은 현탁액의 점도, 호화에 의한 paste 형성 특성 및 효소 반응 원액의 흐름성 및 점도 등의 특성이 다르게 나타나 제조 농도 및 UF 공정의 변수를 전분의 특성에 맞게 재조정하여 생산하였음. 대표적으로, 쌀전분의 효소반응액 내에 존재하는 완전히 호화되지 않은 전분 입자, ghost granule, 변성 단백질의 응집체 등이 UF 시스템에 장착된 microfilter (pore size 1 μ m)에 흡착되어 fouling을 형성함으로써 UF 시스템에 가해지는 압력을 과도하게 증가시켜 여과 효율을 감소시켰기 때문에, microfilter의 교체 시점 및 RO수 투입 속도를 변경하였음.



Fig. 3-43. Difference in pasting properties between waxy maize starch and rice starch



Fig. 3-44. Analysis of the fouling in microfilter adapted in UF system

| concentrate | | filtrate | |
|-------------|---------------|----------|---------------|
| sample | maltose mg/mL | sample | maltose mg/mL |
| H | 11.37 | H | 11.37 |
| C1 | 8.61 | F1 | 10.42 |
| C2 | 9.72 | F2 | 9.68 |
| C3 | 5.58 | F3 | 5.56 |
| C4 | 4.40 | F4 | 4.42 |
| C5 | 3.50 | F5 | 3.77 |
| C6 | 3.43 | F6 | 3.61 |
| C7 | 2.87 | F7 | 3.23 |
| C8 | 0.28 | F8 | 0.44 |
| C9 | 2.16 | | |

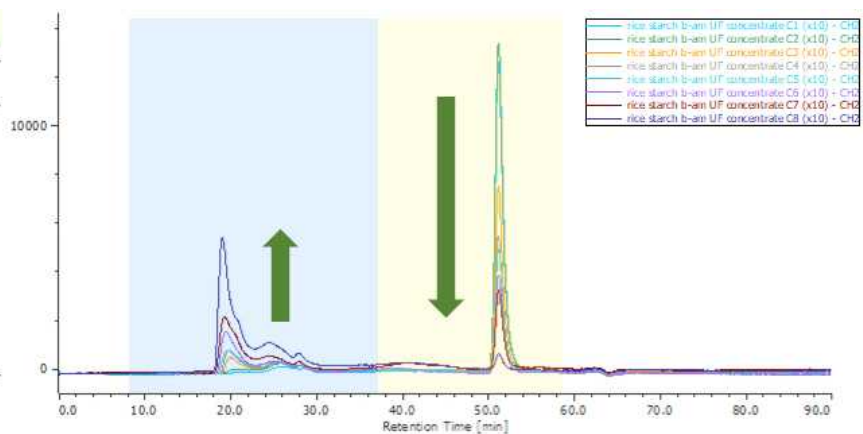


Fig. 3-45. Changes in maltose concentration (left) and relative peak area in concentrate

(right) during separation process of β -limit dextrin

5% 쌀전분 현탁액으로부터 회수한 BLD의 분리정제 과정을 분석한 결과, 찰옥수수전분 대비 낮은 아밀로펙틴 함량과 전분 농도로 인해 반응액에서 형성되는 maltose의 절대적인 농도는 다소 낮은 것으로 확인되었음. 예비시험에서 관찰된 바와 마찬가지로, 공정이 계속될수록 concentrate 내의 BLD가 차지하는 순도가 증가하고 maltose 피크의 상대 면적비가 감소하였음 (Fig. X-X 우측). concentrate 내의 maltose 농도가 1 mg/mL 미만에 도달하는 시점에서 여과공정을 중단하였으며, 마지막 단계에서 RO수 공급을 중단하고 여과를 1회 실시하여 물을 제거하고 농축하였음.



Fig. 3-46. Pilot scale production of β -limit dextrin-lipid complex

진공추출농축기를 활용하여 쌀전분 유래 BLD와 lauric acid 간의 복합체 형성 공정을 시험하였음. 진공추출농축기는 밀폐 환경에서 고온으로 가열이 가능하고 온도 유지가 용이하며, 상부 교반 장치에 의해 공정 중 지속적인 교반이 가능하므로 본 공정에 적합하였음. 본 시험에서 사용한 pilot 장비의 열전달 매체가 오일 기반이었기 때문에, 안전상의 이유로 자연냉각에 비교적 긴 시간이 소요되었으나 (가열 중단 후 overnight 정치), 열수를 가열매체로 사용하는 대규모 장비를 활용하는 경우에는 냉수를 공급하여 냉각이 가능하므로 공정 시간을 크게 단축할 수 있을 것으로 판단됨. complex 반응액을 에탄올에 가하는 회수 공정에서, 작은 응집체가 전체 액상에 분산되는 형태의 침전을 형성하는 찰옥수수 전분과는 달리 쉽게 엉겨 붙어 큰 덩어리를 형성하는 특이적인 침전 특성을 나타내었으며, 이는 침전물 회수 및 폐액의 정제를 용이하게 하는 장점으로 작용할 것으로 판단됨.

Table 3-23. Confirmation of BLD-lauric acid complex formation by pilot scale production

| Sample | To(°C) | Tp (°C) | Tc (°C) | ΔH (J/g) |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| BLD×LA (lab scale) | 110.4±0.9 | 116.5±1.2 | 123.3±1.1 | 2.3±0.2 |
| (pilot scale) | 105.3±0.4 | 120.5±0.4 | 134.0±3.8 | 1.9±0.4 |

Pilot 규모의 공정에서 생산된 BLD-lauric acid 복합체의 열적 특성을 분석한 결과, 전년도 연구 단계에서 생산한 lab scale의 시료보다 넓은 범위에서 용융 피크를 나타내었음. 용융 엔탈피는 감소하여 pilot 규모에서는 복합체의 생성량이 소폭 감소한 것으로 판단됨. 피크 및 종결 온도가 증가하였는데, 이는 복합체의 분해를 위해 더 높은 가열 수준이 요구됨을 의미하여 pilot 생산 시료에서 보다 안정적인 복합체가 형성되었을 가능성을 확인하였음.

(3) 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 대량 생산 시험

(가) 대량 생산 및 산업화 전략 수립을 위한 식용유지 활용 시험

전분질 소재와 지질의 상호작용에 의해 내포 복합체를 형성하기 위해서는, 포집체인 전분 사슬의 구조 뿐만 아니라, 지질 사슬 내부와 소수성 결합을 이루는 지질의 종류 및 구조 특성 또한 중요한 요인임. 이를 위해서는 단일 포화지방산 형태가 가장 유리한 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 개발된 쌀전분 유래 BLD에서는 다양한 포화지방산 중 탄화수소 사슬의 길이가 짧은 lauric acid가 형성 효율이 가장 뛰어나 2차년도 연구를 통해 확인하였음. 그러나 식용 소재로서의 활용성을 높이기 위해서는 경제적 측면에서 단일 지방산보다는 일반적인 triglyceride 형태의 식용 유지를 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단됨.

palm oil은 식품 산업에서 가장 흔하게 사용되는 식용 유지 중의 하나로, palm oil을 구성하는 triglyceride의 지방산 중 lauric acid의 비율이 44-52% (평균 50%) 수준으로 가장 높은 함량을 가지고 있어 본 연구에 활용할 수 있을 것으로 판단되었음. MCT oil은 ‘medium-chain triglyceride’의 약자로, 이름에서 알 수 있듯이 중간 길이 (C12) 이하의 포화지방산으로 구성되어 있으며, 따라서 지질 대사에 도움을 주는 것으로 알려져 있음. 따라서 생리기능성이 증진된 고부가가치 식품 소재로 활용하기에 적합한 지질 소재로 판단되었음.

Table 3-24. *in situ* lipid complex formation of β -limit dextrin with various lipid source

| sample | lipid | T_o (°C) | T_p (°C) | T_c (°C) | ΔH (J/g) |
|-------------------|----------|------------|------------|------------|------------------|
| BLD (lab scale) | LA | 111.5±0.2 | 116.3±0.5 | 125.2±1.5 | 4.0±0.7 |
| BLD (pilot scale) | LA | 110.9±0.8 | 118.9±0.8 | 127.0±0.2 | 3.9±0.6 |
| BLD (pilot scale) | palm oil | 113.1±1.5 | 121.1±0.7 | 127.9±1.1 | 2.1±0.1 |
| BLD (pilot scale) | MCT oil | 112.8±0.4 | 120.5±0.5 | 127.5±1.0 | 2.0±0.6 |

pilot 규모에서 생산한 BLD는 lab scale에서 생산한 소재와 매우 유사한 lauric acid 복합체 형성능을 가짐을 확인하였음. 또한 pilot 생산 소재에서 2종의 식용유지 및 lauric acid와의 포집체 형성능을 비교한 결과, palm oil과 MCT oil을 사용하는 경우에도 비슷한 온도에서 용융 특성을 나타내어 성공적으로 지질 복합체를 형성함을 알 수 있었음. 그러나 단일 포화지방산인 lauric acid보다는 복합체 형성 효율이 다소 감소하였음.

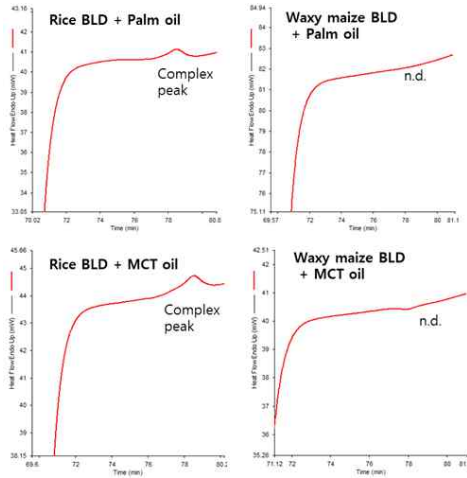


Fig. 3-47. Comparison of lipid complex formation in β -limit dextrans obtained from rice starch (left) and waxy maize starch (right)

한편 동일한 공정을 통해 생산한 찰옥수수 전분 유래 BLD와 쌀전분 유래 BLD의 지질 복합체 형성 특성을 비교한 결과, 찰옥수수 BLD는 palm oil 또는 MCT oil과 같은 TG 형태의 식용 유지와는 복합체 형성이 일어나지 않았으나, 쌀전분 BLD에서는 Table X-X에 나타난 바와 같이 지질복합체 피크를 나타내었음. 이는 다른 전분과는 차별되는 쌀전분 가공 소재의 특이적인 특성으로, 고부가가치화 소재로서 쌀전분이 적합한 소재임을 방증하였음.

(나) 대량 생산 공정 시험



Fig. 3-48. Mass-production of β -limit dextrin

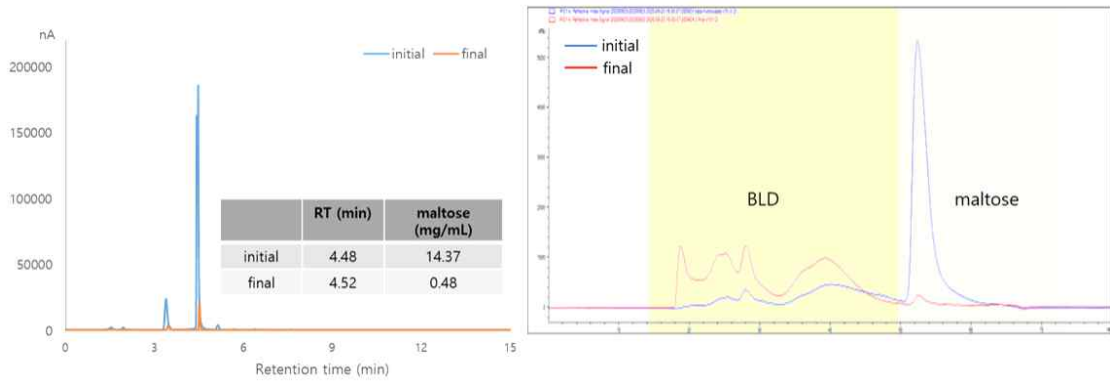


Fig. 3-49. Verification of β -limit dextrin separation of mass production process

beta-amylase 효소 반응에 의한 BLD 생산 공정은 2000 L 규모의 발효기에서 수행하였으며, BLD의 분리정제는 MF/UF 시스템과 동일한 원리를 가지는 ceramic filter system을 이용하였음. 이 때 pilot 규모 대비 전체 부피가 크게 증가하여 분리막에 가해지는 압력이 크게 증가하였기 때문에, 가압에 의한 고분자 획분의 손실을 최소화하기 위하여 ceramic filter의 pore size는 20 nm 수준에서 여과를 수행하였음. Fig. 4-49에 나타낸 바와 같이, ceramic 여과 전 후 maltose의 농도가 획기적으로 감소하였으며, 고분자에 해당하는 피크가 고순도로 검출되었음. 최종적으로 회수한 BLD의 건조 중량은 약 40 kg으로, 전체 수율은 약 30% 수준이었음.



Fig. 3-50. Mass-production of complex between β -limit dextrin and lipid

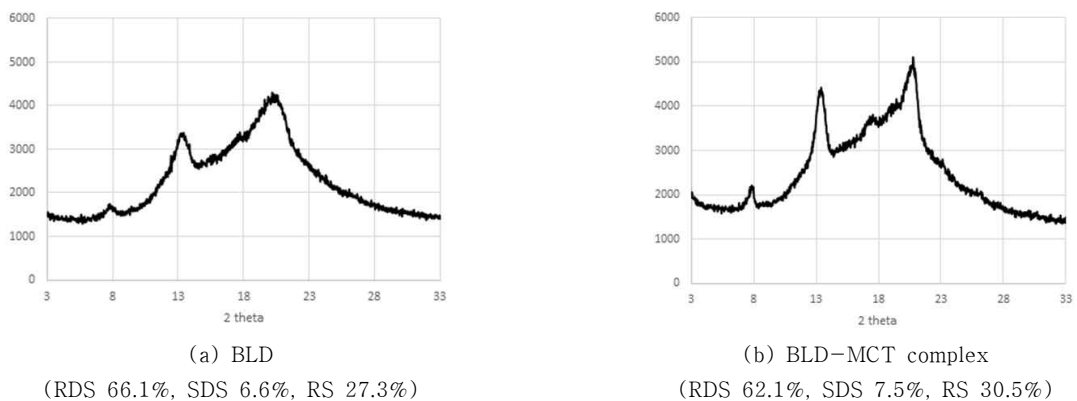


Fig. 3-51. X-ray diffraction patterns of (a) β -limit dextrin and (b) its lipid complex

BLD와 지질 중합체 생산 공정은 200 L 규모의 교반형 농축기에서 수행하였음. 소요되는 주정의 양을 최소로 하기 위하여, pilot 생산 공정을 수정하여 에탄올 (발효주정) 첨가 이전의 단계에서 반응액을 농축하여 부피를 최소화하는 공정을 추가로 수행하였음. BLD의 분리정제는

MF/UF 시스템과 동일한 원리를 가지는 ceramic filter system을 이용하였음. 최종적으로 회수한 복합체 시료의 건조 중량은 약 15 kg으로, 전체 수율은 약 75% 수준이었음. 대량생산 공정에 의한 산물 2종 (BLD 및 지질 복합체)의 X-ray 회절 패턴을 확인한 결과, 전년도 연구 결과와 동일하게 BLD에서는 B+V형의 피크가 확인되었으며, 지질 복합체 형성에 의해 V형 결정형이 강화되는 결과를 관찰하였음. 소화율 또한 각 소재에서 전년도 연구와 비슷한 수준으로 측정되었음. 따라서, 본 연구를 통해 소화흡수율 저감에 의한 생리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재를 대량생산하는 공정이 성공적으로 구현되었음.

나. 대량 생산 전분 소재의 물리적 특성 평가

(1) 페이스트 형성 특성

① Paste clarity

일반적으로 전분 중 감자 전분이 투명도가 높은 페이스트를 형성하는 것과 달리, 쌀전분은 곡류 전분 중에서도 매우 낮은 투명도의 페이스트를 형성하는 것으로 알려져 있음. 따라서 본 연구에서 사용된 모든 전분 및 전분 가공 소재는 모두 불투명한 Paste를 형성하였으며, 육안으로는 그 정도가 서로 구분되지 않았음. Sigma 쌀 전분 페이스트는 상대적으로 높은 투명도 값을 가졌으나 절대적인 수치가 매우 낮게 형성되어있어 시료간 유의미한 차이로는 판단되지 않았음. 시판 limit dextrin 소재는 저분자화 되어 수용성 증가에 따른 투명도가 형성하기도 하나, 본 연구에서 개발된 BLD는 긴사슬 구조를 가지는 고분자 소재이므로 일반적인 저분자 dextrin 류와는 달리 불투명한 형상을 나타내었음.

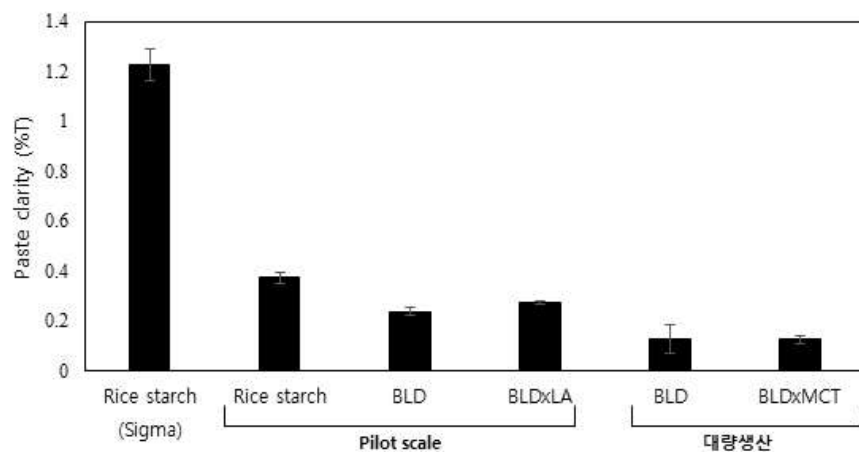


Fig. 3-52. Paste clarity of rice starch and β -limit dextrin products

② Close packing concentration 및 Swelling power

전분의 Close packing concentration (C^*)은 팽창된 전분 과립이 전체 전분 현탁액을 완전히 차지하는 전분 과립의 농도임. 쌀 전분은 종류에 관계없이 close packing concentration은 온도

에 따라 동일한 경향과 비슷한 수준을 나타내었음. β -limit dextrin은 온도의 변화에 따른 변화가 적은 반면에 lipid complex 샘플들은 모두 온도가 증가함에 따라 더 높은 C*을 나타냄. 대량 생산 공정으로 제조된 소재들은 pilot scale보다 더 높은 C* 값을 보였음.

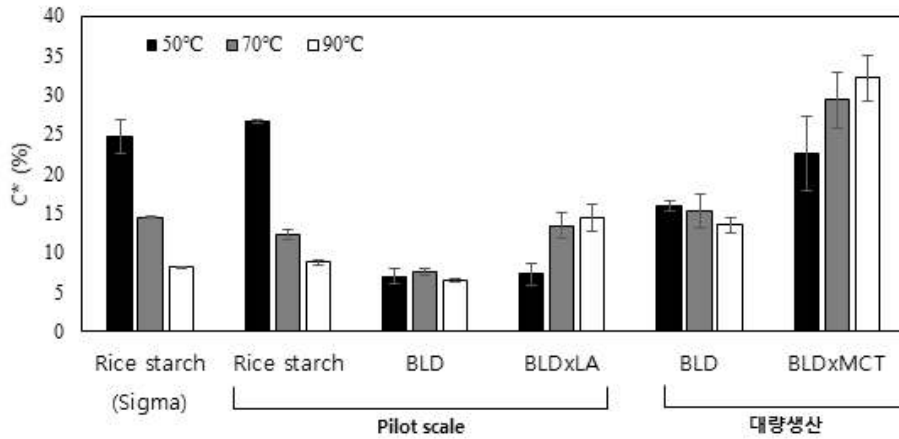


Fig. 3-53. Close-packing concentration of rice starch and β -limit dextrin products

Swelling power는 전체 현탁액에서 용해되는 탄수화물을 고려한 팽윤된 전분과립과 전분 건조중량의 비율로, C*과의 역의 관계로 관찰되었음. 정제된 쌀 전분과 pilot scale에서 제조된 쌀 전분은 거의 동일한 수준의 swelling power를 보였으며, β -limit dextrin 계열은 온도에 따른 변화가 적은 반면 lipid complex를 형성한 전분들은 온도가 증가함에 따라 swelling power가 낮아지는 경향을 보임. 또한 대량 생산된 전분들이 pilot scale 공정으로 제조된 전분들에 비해 더 낮은 swelling power를 나타내었음. lipid complex 전분들이 더 낮은 swelling power를 나타냄에 따라 lipid complex를 형성하면서 바뀐 전분의 구조로 인하여 수분과의 상호작용 및 입자의 팽창을 저해시킨 것으로 판단됨.

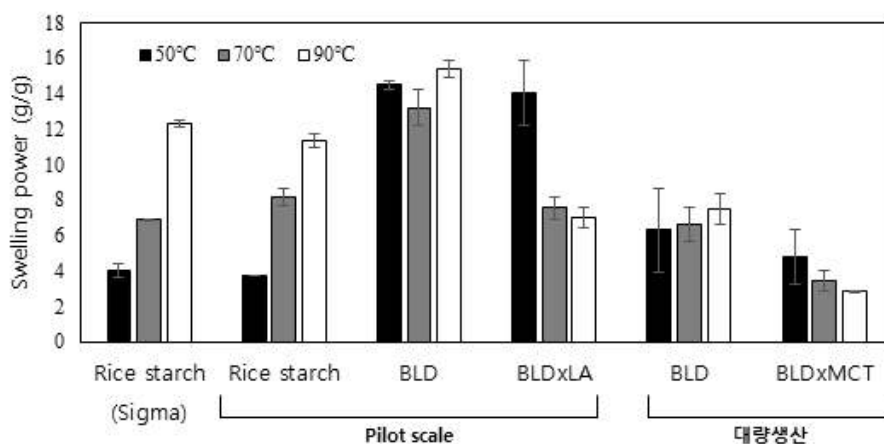


Fig. 3-54. Swelling power of rice starch and β -limit dextrin products

③ Solubility

전분 가공 소재는 종류에 관계없이 농도가 증가함에 따라 solubility는 감소하는 경향을 보였

음. 이 때, 동일한 농도인 경우 일반 쌀 전분에 비해 β -limit dextrin 및 lipid complex 전분들이 더 높은 solubility를 나타내어 가공에 의해 용해도가 증가하였음을 확인하였음. 그러나 5%에서는 대부분의 전분들의 solubility가 급격히 감소하지만, 대량생산된 전분들은 5% 현탁액에서도 일정 수준의 solubility를 나타냄. solubility가 높을수록 paste 형성보다 물에 용해되는 성질이 더 강하다는 것을 나타냄.

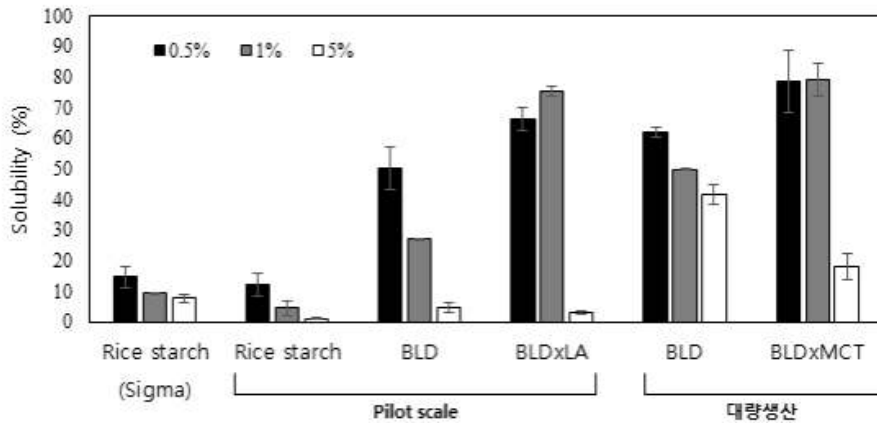


Fig. 3-55. Solubility of rice starch and β -limit dextrin products

본 연구에서 개발된 생리기능성 강화 전분 소재는 일반 전분에 비해 용해도가 증가하였고, 가공 수준에 따라 팽윤 특성이 증가하여 어느정도의 점도 증진 효과를 가질 것으로 예상되었음. 그러나 농도에 관계없이 paste 및 solution에서의 투명도가 낮고 탁도를 가지는 현상을 보여, 투명한 성질이 요구되는 제품군보다는 탁도가 요구되는 제품군에 적용하는 것이 적합할 것으로 판단되었음. 대량생산 소재를 단백질 음료 및 즉석 스프와 같은 제품에 활용하는 경우 양질의 탄수화물 공급원으로서 작용하는 동시에 바람직한 외관 및 점도 관련 특성을 나타낼 것으로 기대됨.

⑤ Emulsion stability index (ESI)

각 paste 농도별 ESI는 Fig. 3-56에 표현되어있으며 Emulsion의 모습은 Fig. 3-57와 Fig. 3-58에 나타내었음. 일반 쌀 전분은 모든 농도에서 emulsion이 불안정하게 존재하였으며, 사진상으로도 전분이 침전된 것을 확인 할 수 있음. 반면에 BLD와 BLDxLA는 상업용 유화제보다 높은 ESI를 보였고 2%와 5% 모두 유사한 ESI를 보였음. Emulaid의 ESI가 BLD와 BLDxLA보다 낮은 수준을 보였지만, 육안으로 관찰 했을 시 cream layer층이 더 밀도 높은 형태를 가졌고, Oil층과 water 층의 구분이 확실하게 나타남. 따라서 Emulaid는 BLD 계열보다 친유성 성질을 지녔다고 볼 수 있음.

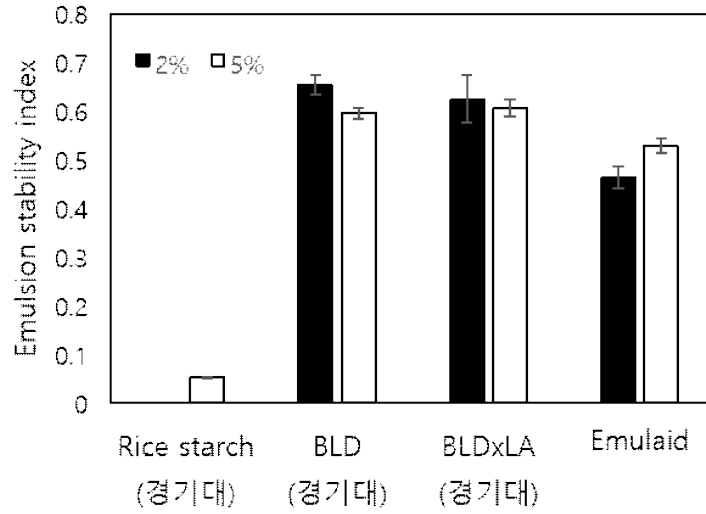


Fig. 3-56. Emulsion stability index (ESI) of normal, BLD, BLDxLArice starch and Emulaid

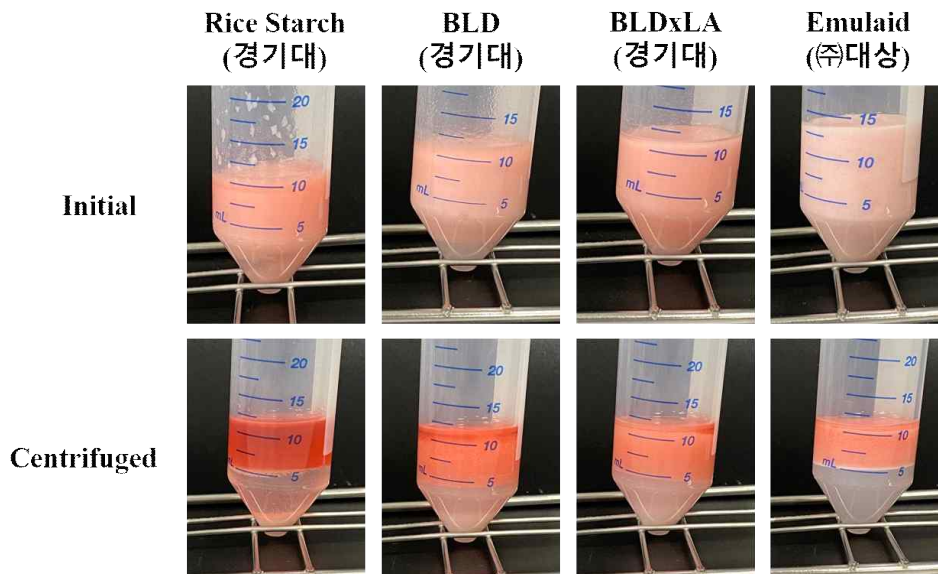


Fig. 3-57. Emulsion images of 2% paste

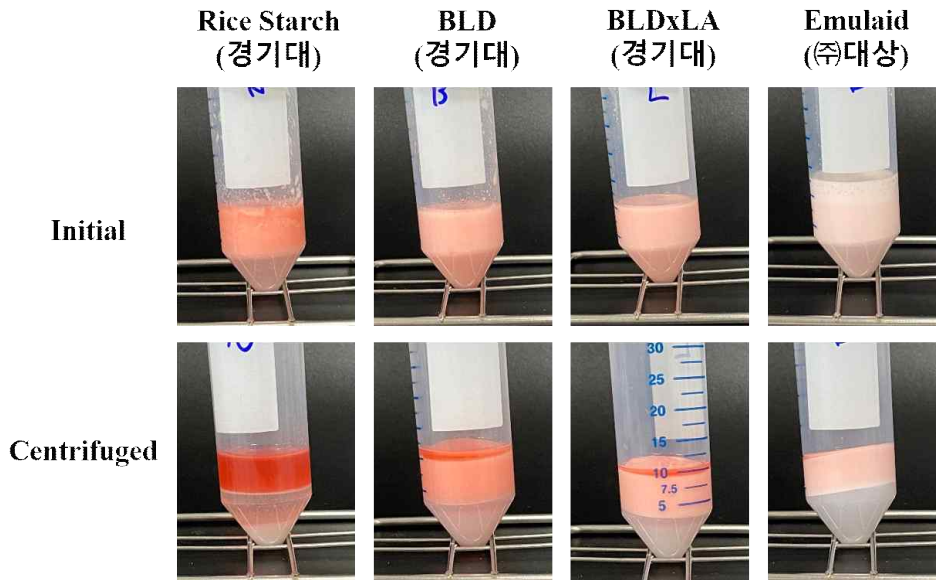


Fig. 3-58. Emulsion images of 5% paste

다. 대량 생산 전분 소재 활용 식품 적용 시험

(1) 소화흡수율 저감 소재 적용 식품 1 (단백질 셰이크)

(가) 셰이크의 외관

말토덱스트린 소재(MALTRIN QD M585)를 소화흡수율 저감 소재로 대체된 셰이크를 물에 제조하여 시간경과에 따른 분산성을 확인한 결과, 제조 10분 경과 후에도 분산성이 유지되어 있음을 확인하였음. 셰이크의 경우 mix powder를 물 또는 우유에 섞어서 바로 섭취하는 형태이기 때문에 분산성이 유지되는 시간으로 제조 후 10분 경과까지 설정하였음.



Fig. 3-59. Protein shake powder dispersed in water

소화흡수율 저감 소재가 대체된 셰이크를 우유에 제조하여 시간경과에 따른 분산성을 확인한 결과, 제조 10분 경과 후에도 분산성이 유지되었고, 물에 제조하였을 때와 같은 경향을 나타내었음. 소화율 저감 소재의 용해도와 에멀전 안정화 특성이 반영될 결과로 사료됨.

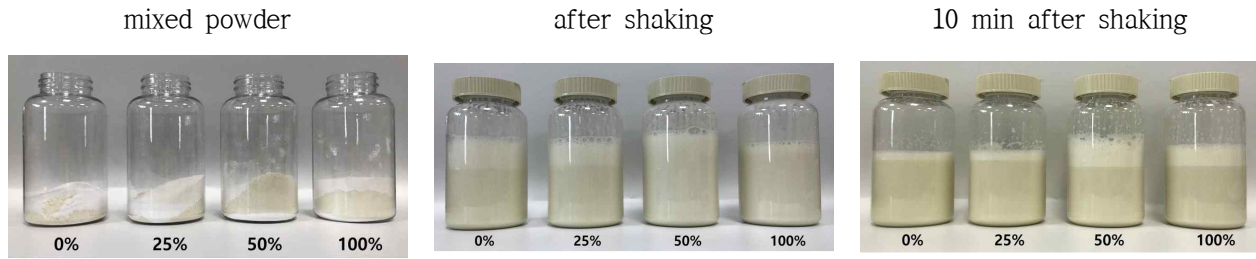


Fig. 3-60. Protein shake powder dispersed in milk

(나) 셰이크의 색도

소화흡수율 저감 소재가 대체된 셰이크의 색도를 측정한 결과, 소화흡수율 저감 소재의 함량이 높을수록 L값이 유의적으로 낮아졌고, 또한 b값의 경우도 대조군 대비 소화흡수율 저감 소재 함량이 높을수록 유의적으로 낮게 나타났음. 이러한 경향은 물과 우유의 제조용액에 따른 차이는 없었음. 소화흡수율 저감 소재를 첨가할수록 밝기와 황색도가 감소하였음. 외관 기호도 차원에서 식용색소를 통해서 색을 보정할 필요가 있음을 시사함.

Table 3-25. Color values of protein shake powder dispersed in water or milk

| Color | Ratio of low-digestible starch content in total MALTRIN QD M585 (%) | | | | |
|-------|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | 0 | 25 | 50 | 100 | |
| Water | L | 44.45 ± 0.61 ^a | 18.34 ± 0.02 ^b | 12.98 ± 0.15 ^c | 6.88 ± 0.07 ^d |
| | a | 0.71 ± 0.06 ^b | -0.45 ± 0.08 ^d | 0.02 ± 0.09 ^c | 1.38 ± 0.06 ^a |
| | b | 19.76 ± 0.31 ^a | 14.47 ± 0.21 ^b | 14.10 ± .28 ^b | 8.78 ± 0.11 ^c |
| Milk | L | 2.76 ± 0.01 ^a | 2.37 ± 0.16 ^b | 2.00 ± 0.03 ^c | 1.41 ± 0.04 ^d |
| | a | 0.60 ± 0.04 ^a | 0.73 ± .00 ^a | 0.95 ± 0.33 ^a | 1.04 ± 0.13 ^a |
| | b | 2.97 ± 0.13 ^a | 2.58 ± 0.34 ^a | 2.07 ± 0.10 ^{ab} | 1.19 ± 0.25 ^b |

(다) 셰이크의 점도 특성

소화흡수율 저감 소재가 대체된 셰이크의 점도를 측정한 결과, 물에 용해하였을 때에는 소화흡수율 저감 소재를 50% 대체하였을 때까지 점도가 나타나지 않음. 우유에 용해하였을 때에는 소화흡수율 저감 소재를 50% 대체하였을 때부터 점도가 나타났고, 대체 함량이 높을수록 점도가 높아지는 경향을 나타내었음. 제조 용액에 따라 물과 우유를 비교하였을 때 물보다 우유에 첨가하였을 때 점도가 더 높아지는 결과를 나타내었음. 셰이크의 경우 mix powder 종류에 따라 점도가 다를 것으로 예상됨. 따라서 소비자의 점도 기호도에 맞추어 말토덱스트린을 소화흡

수율 저감 소재 농도별로 적절하게 대체하여 사용할 수 있을 것으로 판단됨.

Table 3-26. Apparent viscosities of protein shake powder dispersed in water or milk

| | | Ratio of low-digestible starch content in total MALTRIN QD M585 (%) | | | |
|----------------|-------|--|------|------------|-------------|
| | | 0 | 25 | 50 | 100 |
| Viscosity (cP) | Water | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 12.00±0.14 |
| | Milk | 0.00 | 0.00 | 10.45±0.50 | 58.45±12.09 |

(2) 소화흡수율 저감 소재 적용 식품 2 (즉석스프)

(가) 즉석스프의 외관

소화흡수율 저감 소재가 대체된 즉석스프의 시간경과에 따른 분산성을 확인한 결과 제조 30분 경과 후에도 분산성이 유지되어 있음을 확인하였음. 추가적으로 확인 결과, 제조 1시간 경과 후에도 분산성이 유지되어 소화흡수율 저감 소재를 즉석스프에 적용하였을 때에도 분산성이나 외관상 기호도 저하효과가 나타나지 않을 것이라 예상됨.

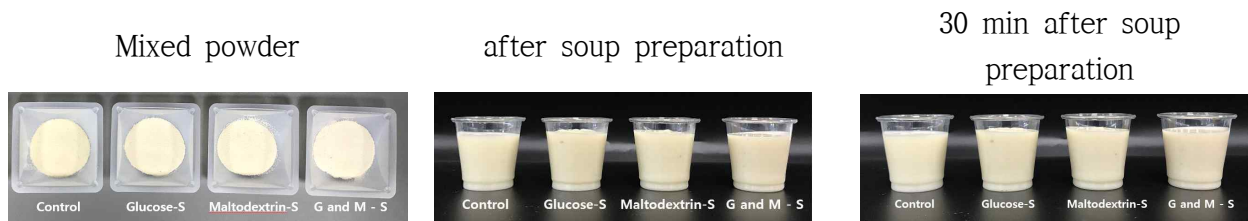


Fig. 3-61. Instant soup with low-digestible starch substituted for glucose and/or maltodextrin

(나) 즉석스프의 색도

소화흡수율 저감 소재가 대체된 즉석스프의 색도를 측정한 결과, L값의 경우 Glucose-S와 Maltodextrin-S은 대조군에 비해 낮아지는 경향을 나타내었지만 유의적인 차이는 없었고, G and M-S의 경우 유의적으로 가장 높은 값을 나타내었음. b값의 경우도 Glucose-S와 Maltodextrin-S은 대조군과 유의적인 차이는 없었지만 G and M-S은 유의적으로 가장 높은 값을 나타내었음. 따라서, 소화흡수율 저감 소재를 첨가하였을 경우, 즉석스프의 밝기와 황색도가 증가하여 외관 기호도 측면에서 긍정적인 효과를 가져올 수 있음을 시사함.

Table 3-27. Color value of instant soup

| Color | Ratio of low-digestible starch content substituted for glucose and/or maltodextrin | | | |
|-------|--|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| | Control | Glucose-S | Maltodextrin-S | G and M-S |
| L | 5.66 ± 0.40 ^b | 4.06 ± 0.37 ^b | 3.89 ± 0.14 ^b | 20.46 ± 3.36 ^a |
| a | 0.39 ± 0.20 ^b | 0.95 ± 0.09 ^a | 0.95 ± 0.08 ^a | 0.42 ± 0.08 ^b |
| b | 6.56 ± 0.75 ^a | 4.84 ± 0.16 ^a | 4.87 ± 0.36 ^a | 1.29 ± 0.44 ^b |

(다) 즉석스프의 점도 특성

소화흡수율 저감 소재가 대체된 즉석스프의 점도를 측정한 결과, Control < Glucose-S = Maltodextrin-S < G and M-S 순으로 높은 점도를 나타내어, 소화흡수율 저감 소재가 스프의 점도를 증가시키는 경향을 나타냄. 그러나 점도가 가장 높았던 G and M-S의 경우도 육안으로 확인 결과, 즉석스프 고유의 흐름성 및 퇴적함을 저해하지 않는 정도의 농도 수준을 나타냄. 따라서 기존 즉석스프의 말토덱스트린 및 포도당을 모두 대체하여 혈당을 천천히 올리는 다이어트용 즉석스프 제품에 적용할 수 있을 것으로 판단됨.

Table 3-28. Apparent viscosity of instant soup

| Viscosity (cP) | Ratio of low-digestible starch content substituted for glucose and/or maltodextrin | | | |
|----------------|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | Control | Glucose-S | Maltodextrin-S | G and M-S |
| Viscosity (cP) | 426.35 ± 17.75 ^c | 591.50 ± 34.65 ^b | 628.75 ± 29.34 ^b | 871.00 ± 56.85 ^a |

3-3. 요약 및 결론

○ lab-scale에서 생산된 생리적 기능 강화 전분 소재의 pilot 및 대량 생산 클린 라벨 공정을 시험하였으며, 대용량 생산 및 고순도 분리정제에 요구되는 설비 (향온 교반 장비 · ultrafiltration/ceramic filter 등) 및 운용 조건을 확립하였음. 대량 생산 시료는 lab-scale 생산 시료와 유사한 복합체 형성능 및 소화율을 가져, 생리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재를 대량생산하는 공정을 성공적으로 구현하였음.

○ 원료 쌀전분과, pilot 및 대량 생산 공정에 의해 생산된 BLD 및 BLD-지질 복합체 소재의 페이스트 형성 관련 기본 가공 특성들을 분석한 결과, 생전분 대비 용해도가 증가하고 투명도가 낮은 특성을 가짐. 또한 BLD와 BLDxLA의 경우 상업용 유화제와 비슷한 유화안정성을 보여 건강기능식품류에도 적용 할 수 있음. 탁도가 요구되는 제품군인 단백질 음료 및 즉석 스프와 같은 제품에 활용하는 경우 양질의 탄수화물 공급원으로서 작용하는 동시에

바람직한 외관 및 점도 관련 특성을 나타낼 것으로 기대되었음.

- 소화흡수율 저감 소재를 셰이크 및 즉석스프에 적용하여 제품 활용 가능성을 확인함. 셰이크의 경우 소화흡수율 저감 소재의 농도별에 따라 점도가 다를 것으로 예상되므로 혈당을 높이는 말토덱스트린 성분을 소비자 기호도에 맞도록 개발소재로 대체함으로써 다이어트용 단백질 셰이크 제품을 제조할 수 있을 것이라 판단됨. 즉석스프의 경우 소화흡수율 저감 소재가 스프의 점도를 증가시키는 경향을 보였으나 점도가 가장 높았던 G and M-S의 경우도 즉석스프 고유의 흐름성 및 되직함을 저해하지 않는 정도의 농도를 나타내었기 때문에 기존 즉석스프의 말토덱스트린 및 포도당을 모두 대체하여 적용하여 다이어트용 즉석스프 제조에 활용될 수 있을 것으로 판단됨.

제4절 클린라벨 쌀전분 소재들의 동물모델을 이용한 생리적 기능 규명

1. 연구방법

가. 재료

(1) 전분당 및 전분 소재 시료 및 전처리

1차년도 연구수행시 동물모델을 활용한 전분당 및 전분소재의 소화·흡수특성 분석을 위한 시료들은 대상(주)로부터 제공받았고, 제공받은 전분당 및 전분소재들의 목록은 아래에 나타내었다. 이 때 시료들 중 포도당과 알로스를 제외한 모든 시료들은 끓는 물에서 10분간 가열하여 호화시킨 후 사용하였다.

[전분당 및 전분소재]

| Starch sweetener (sample ①) | Starch material (sample ②) |
|--|---|
| - 옥수수 결정 포도당(corn/glucose) | - 포도당(glucose) |
| - 쌀 물엿(rice syrup) | - Fibersol |
| - 쌀 이소말토올리고당(corn/isomaltooligosaccharide) | - 쌀전분(rice starch, by alkaline immersion) |
| - 옥수수 이소말토올리고당(corn/isomaltooligosaccharide) | - 옥수수 전분(corn starch, commercial grade), |
| - 쌀 말토덱스트린(rice/maltodextrin) | - Rstar-80 (phosphorylated cross-linked) |
| - 옥수수 말토덱스트린(corn/maltodextrin) | - KRS-3 (phosphorylated cross-linked) |
| - 알로스(allose) | - Novation (clean label starch, Ingredient) |

(2) 클린라벨 전분 소재 시료 및 전처리

2차년도에는 각 세부기관에서 다양한 방법에 의해 제조된 클린라벨 전분소재들은 총 2차에 걸쳐 동물실험을 통한 소화 및 흡수 특성에 대해 조사하였으며, 실험에 사용된 모든 시료들은 끓는 물에서 10분간 중탕 가열하여 호화시킨 후 사용하였다.

[시료군 ①]

| | Origin of starch | Manufacture | Summary of production method |
|---|------------------|----------------------|---|
| Glucose (positive control) | corn | 주관(대상) | - |
| Fibersol ^{FM} (negative control) | corn | 日本 Matsutani /주관(대상) | 옥수수전분 → 산성조건하 가수분해 → re-linkage |
| Rice-maltodextrin | rice | 주관(대상) | 쌀 전분 → α/β-amylase |
| β-LD from rice starch | rice | 제3협동(한식연) | 쌀 전분 → β-LD 조제 |
| β-LA-LA complex | rice | 제3협동(한식연) | 쌀 전분 → β-LD 조제 → lauric Acid inclusion |
| β-LD ANN@90°C | rice | 제3협동(한식연) | 쌀 전분 → β-LD 조제 → 90°C에서 recrystallization |
| β-LD ANN@55°C | rice | 제3협동(한식연) | 쌀 전분 → β-LD 조제 → 55°C에서 recrystallization |

[시료군 ②]

| | Origin of starch | Manufacture | Summary of production method |
|---|------------------|----------------------|--|
| Glucose (positive control) | corn | 주관(대상) | - |
| Fibersol ^{FM} (negative control) | corn | 日本 Matsutani /주관(대상) | 옥수수전분 → 산성조건하 가수분해 → re-linkage |
| CX-rice | rice | 제1협동(경기대) | 쌀 전분 → 과실유래 유기산 처리 조건에서 가수분해 및 multiple-esterification |
| WR-HS | rice | 제1협동(경기대) | 쌀 전분 → HS조건에서 UV처리 |
| Native-rice | rice | 제2협동(경희대) | 쌀 전분 → Alkali 침지 |
| PMT-rice | rice | 제2협동(경희대) | 쌀 전분 → Pressure moist treatment |
| HMT-rice | rice | 제2협동(경희대) | 쌀 전분 → Heat moisture treatment |

나. 동물모델을 이용한 전분당 및 전분 소재들의 소화·흡수 특성 분석

(1) 혈당 측정 평가

(가) 경구당부하검사(oral glucose tolerance test, OGTT)

6주령 female BALB/c 마우스를 일주일 간 적응시킨 후 체중과 혈당을 고려하여 10마리씩 grouping을 진행함. 각 군마다 시료 투여 후 혈당수치 변화를 측정하기 위해 식품의약품안전처 (KFDA) 건강기능식품 기능성 평가 가이드-(5) ‘높은 혈당 감소에 도움’ 편(2012. 11)을 참조, OGTT 방법을 이용하여 실험을 진행하기로 하였다. 주관기관인 대상(주) 및 각 협동기관에서 제공받은 각 시료를 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 경구투여한 후, 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취한 혈액의 혈당 농도를 glucometer로

측정하였다.

(나) 복강내당부하검사(intraperitoneal glucose tolerance test, ipGTT)

6주령 female BALB/c 마우스를 일주일 간 적응시킨 후 체중과 혈당을 고려하여 10마리씩 grouping을 진행하였다. 각 군마다 시료 투여 후 혈당수치 변화를 측정하기 위해 식품의약품안전처(KFDA) 건강기능식품 기능성 평가 가이드-(5) ‘높은 혈당 감소에 도움’ 편(2012. 11)을 참조, ipGTT 방법을 이용하여 실험을 진행하였다. 주관기관인 대상(주) 및 각 협동기관에서 제공 받은 각 시료를 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 복강에 주사한 후 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취한 혈액의 혈당 농도를 glucometer로 측정하였다.



(2) 소화 흡수 평가

(가) 인공장액을 이용한 소화 흡수 평가

인공장액(rat intestinal powder (Sigma. I1630)) 100 mg을 3 mL의 0.9% 생리식염수에 녹여 homogenizer를 이용, 균질화한 후 12,000×g에서 30분간 원심분리하여 상등액을 회수하였다. 1 mg/mL 농도의 각 시료와 1:1로 혼합하여 37°C 항온수조에서 0, 30, 60, 90, 120 및 180분간 반응시킨 후 100°C에서 15 분간 실활시키고, 이후 상등액을 채취하여 glucometer로 혈당을 측정하였다.

(나) 인공위액을 이용한 소화 흡수 평가

각 시료를 0.1 g/mL 농도로 pepsin (Sigma. P7125)을 0.2M HCl-KCl buffer (pH 1.19)에 용해한 후, 1 mg/mL로 조제된 각 시료와 1:1로 혼합하였다. 혼합액을 37°C 항온수조에서 0, 30, 60, 90, 120 및 180 분간 반응시킨 후, 상등액을 채취하여 중화하고 glucometer로 측정하여 포도당으로의 분해능을 확인하였다.

다. 실험식이를 이용한 지방 분화 및 혈당 측정 평가

(1) 실험동물

생후 6주령 male C57BL/6을 (주세론바이오(Uiwang, Gyeonggi-do)에서 분양받아 1 주일간 적응을 거친 후 실험에 사용하였다. 마우스는 사육조에 6마리씩 넣어 온도 23±3℃, 상대습도 55±15% 및 12시간 간격(오전 9시 점등-오후 9시 소등)의 light-dark cycle이 유지되는 공간에서 사육하였으며, 물과 사료는 자유 급식 형태로 공급하였다. 실험은 경기대학교 동물실험윤리 위원회의 승인을 받아 규정에 따라 실시하였다(2020-004).

(2) 실험식이 배합표

6주령 male C57BL/6를 구입하여 1주일 간 순응시킨 후 체중에 따라 12마리씩 3군으로 분류하였다. 식이는 AIN-93G를 일부 변형하여 제조하였다. 2차년도 실험에서 가장 우수한 혈당강하 효과를 보인 β -LDXLA complex를 평가 대상 시료로 사용하였다. β -LDXLA complex (resistant starch, RS) 0% 함유된 RS0 (only rice starch 100%), RS 50% 함유된 RS50 (rice starch 50% + resistant starch 50%) 및 RS 100% 함유된 RS100 (resistant starch 100%)이 첨가된 사료의 배합비는 Table 4-1에 나타난 바와 같으며, 제조된 식이를 5주 동안 공급하였다(Fig. 4-1).

Table 4-1. Dietary composition for the experiment

| Ingredient | RS0 | RS50 | RS100 |
|---|---------|---------|---------|
| Rice starch | 397.486 | 198.743 | 0.000 |
| Resistant starch (β -LDXLA complex) | 0.000 | 198.743 | 397.486 |
| Casein | 200.000 | 200.000 | 200.000 |
| Maltodextrin | 132.000 | 132.000 | 132.000 |
| Sucrose | 100.000 | 100.000 | 100.000 |
| Soybean oil | 70.000 | 70.000 | 70.000 |
| Fiber | 50.000 | 50.000 | 50.000 |
| Mineral Mix | 35.000 | 35.000 | 35.000 |
| Vitamin mix | 10.000 | 10.000 | 10.000 |
| Cystine | 3.000 | 3.000 | 3.000 |
| Choline Bitartrate | 2.500 | 2.500 | 2.500 |
| Tert-butylhydroquinine (TBHQ) | 0.014 | 0.014 | 0.014 |

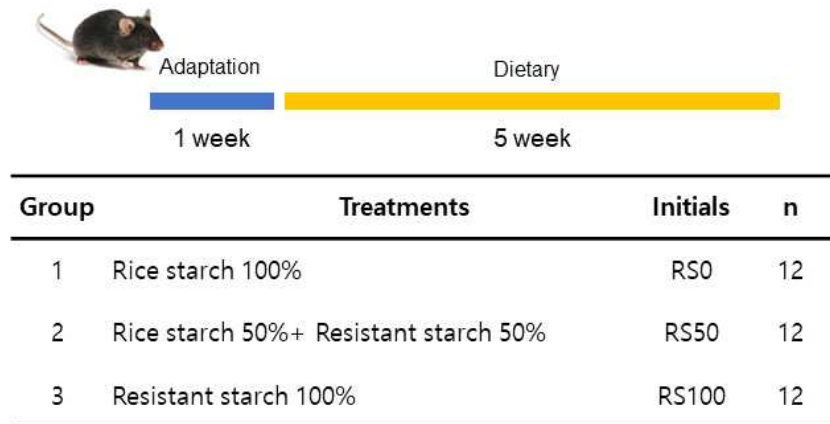


Fig. 4-1. Experimental schedule for lipid and glucose metabolism

(3) 체중, 사료 및 음수 섭취량 측정

시험 기간 중 모든 동물의 체중, 사료 및 음수 섭취량은 식이 공급부터 희생까지 5주 동안 주 1회, 같은 요일, 같은 시간대에 무게를 측정하였다. 사료 및 음수 섭취량은 공급량에서 잔량을 감하여 계산하였다.

(4) 경구당부하검사(oral glucose tolerance test, OGTT)

식이 섭취에 따른 혈당수치 변화를 측정하기 위해 식품의약품안전처(KFDA) 건강기능식품 기능성 평가 가이드-(5) ‘높은 혈당 감소에 도움’ 편(2012. 11)을 참조, OGTT 방법을 이용하여 실험을 진행하였다. 실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물을 12시간 절식하였다. 그 다음, Glucose를 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 경구투여한 후, 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취한 혈액의 혈당 농도를 glucometer로 측정하였다.

(5) 인슐린 저항성 측정

실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물을 12시간 절식한 후 안와채혈로 공복 시 혈당을 측정하고 0.075 U/g 농도의 인슐린을 투여한 후 3분 간격으로 30분간 안와채혈하여 혈액의 혈당 농도를 glucometer로 측정하였다.

(6) 간 무게 측정

희생 전 약 12시간 이상 절식시킨 후, 희생 당일 CO₂ gas로 마취하여 간 조직을 적출하고, PBS에 2회 세척 및 물기를 제거한 후 무게를 측정하였다.

(7) 혈액생화학적 검사

부검 당일 채취된 혈액에서 분리한 혈청을 혈액생화학 분석기(DRI-CHEM 3500i, FUJIFILM, Tokyo, Japan)를 이용하여 aminotransferase (ALT), aspartate aminotransferase (AST), total cholesterol (TCHO), triglyceride (TG), HDL-cholesterol을 분석하였으며, LDL-cholesterol의 경우 TCHO-HDL-(TG/5) 식에 의해 계산되었다.

(8) 조직학적 검사

부검 후 조직 검사를 수행하기 위해 적출한 간을 4% formaldehyde 용액에 고정시킨 후, 일반적인 조직처리과정을 거쳐 파라핀포매하였다. 포매된 각 조직은 microtome (Leica, Wetzlar, Germany)으로 3.5 μ m 박절한 후, hematoxylin & eosin (H&E) staining을 실시하여 광학현미경 (Olympus BX53 microscope, Olympus Corp., Tokyo, Japan)으로 관찰하였다.

(9) Hepatic lipogenesis와 Cholesterol homeostasis 관련 mRNA 발현 측정

(가) 간세포로부터 RNA 추출

Hepatic lipogenesis와 Cholesterol homeostasis 관련 mRNA 발현의 변화를 알아보기 위해 실험식이 종료 후 희생한 실험동물에서 약 30 mg의 간을 적출하여 homogenizer로 마쇄한 후 QIAGEN RNA isolation kit를 이용하여 total RNA를 분리하였다. 이후 spectrophotometer를 이용, 260/280nm에서 흡광도를 측정하여 total RNA의 농도를 측정하였다.

(나) First-strand cDNA 합성

1 mg의 RNA에서 RevertAid First Strand cDNA Synthesis kit를 이용하여 first-strand cDNA를 합성하였다. RNA sample 1 mg을 oligo dT 1 mL를 혼합하여 65°C에서 5분간 가열하고 신속하게 냉각시킨 후 5X reaction buffer 4 mL, RNase inhibitor 1 mL, dNTP 2 mL, reverse transcriptase 1 mL가 혼합된 mixture를 8 mL씩 분주한 후 42°C에서 1시간 반응시킨 후 72°C에서 5분간 반응시켜 cDNA를 합성시켰다. 합성된 cDNA는 1 mM tris-buffer에 10배 희석하여 역전사 증합효소 연쇄반응(RT-PCR)에 이용하였다.

(다) Real-time PCR (polymerase chain reaction)

DNA 정량을 실시간으로 정확하게 측정하기 위해서 Applied Biosystems StepOnePlus를 이용하여 *HMGCR*, *CYP7A1*, *FAS*, *PPAR γ* , *ACC*, *SREBP-1*, *GLUT2*, *TNF- α* , *SOD1* 및 *GAPDH*의 DNA 발현량을 측정하였다. 2X SYBR Green Mix (Bio-Rad, Hercules, CA, USA), sense primer, antisense primer, template DNA를 넣고 탈이온수를 첨가하여 총 20 mL로 하며 real-time PCR를 수행하였다. 사용한 primer 정보는 **Table 4-2**에 나타난 바와 같다. PCR 조건은 95°C-3분(초기변성)하고, 95°C-30초(변성, denaturation), 60°C-15초(결합반응, annealing), 72°C-20초(연장반응, extension)으로 40회 목적 DNA를 증폭하였으며 melting curve 분석은 증폭과정 후 95°C-10초, 60°C-5초, 95°C-10초의 조건으로 증폭시켜 sample data의 comparative CT값을 구한 후, 표

준물질로 GAPDH 유전자 cDNA의 일부를 같은 방법으로 증폭하여 $2^{-\Delta\Delta CT}$ 방법을 통하여 계산하여 정량하였다.

Table 4-2. Sequence of primer pairs for qRT-PCR

| Gene | Forward (5' -3') | Reverse (5' -3') |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>GAPDH</i> | TGT GAA CGG ATT TGG CCG TA | ACT GTG CCG TTG AAT TTG CC |
| <i>TNF-α</i> | ATG AGC ACA GAA AGC ATG ATC | TAC AGG CTT GTC ACT CGA ATT |
| <i>SOD1</i> | GAG ACC TGG GCA ATG TGA CT | GTT TAC TGC GCA ATC CCA AT |
| <i>GLUT2</i> | GCC CAG CAG TTC TCA GGA AT | ACA TGC CAA TCA TCC CGG TT |
| <i>CYP7A1</i> | TCA GCT CTG GAG GGA ATG C | AAG TCC TCC TTA GCT GTC CG |
| <i>ACC</i> | AGG ATT TGC TGT TTC TCA GAG CTT | CAG GAT CTA CCC AGG CCA CAT |
| <i>HMGCR</i> | TGA CCT TTC TAG AGC GAG TGC | GTG CCA ACT CCA ATC ACA AG |
| <i>SREBP-1</i> | TAG AGC ATA TCC CCC AGG TG | GGT ACG GGC CAC AAG AAG TA |
| <i>PPAR</i> | CGA GAA GGA GAA GCT GTT GG | TCA GCG GGA AGG ACT TTA TGT ATG |
| <i>FAS</i> | CTT CGC CAA CTC TAC CAT GG | TTC CAC ACC CAT GAG CGA GT |

(10) Hepatic lipogenesis와 Cholesterol homeostasis 관련 단백질 발현 측정

(가) Western blot 시료의 준비

실험식이가 종료된 후 희생된 실험동물의 간조직에서 약 50 mg 정도 적출하여 RIPA buffer 1 mL (PIC (protease inhibitor cocktail), DTT (dithiothreitol), Na_3VO_4 (sodium orthovanadate), β -Glycerol (β -glycerophosphate), PMSF (phenylmethane sulphonyl fluoride) 첨가) 넣고 homogenizer를 이용하여 마쇄한 후 바로 ice상에 30분 방치하였다. 단백질을 회수하기 위하여 13,000 rpm에서 10분간 원심분리 하였으며, 용출된 단백질을 정량하기 위하여 BCA assay kit (Thermo Fisher Scientific, Rockford, USA)을 제조사 지침에 따라 단백질 양을 측정하였다. 단백질 양에 맞춰 sample buffer를 3:1비율로 혼합하고 5분간 100°C에서 증탕한 후, 상온에 보관하며 실험에 사용하였다.

(나) Western blotting

추출된 단백질을 10% polyacrylamide gel에 120 V에서 2시간 30분간 전기영동 하였다. 전기영동이 완료된 gel은 PVDF membrane (Millipore, Billerica, MA, USA)에 30 V에서 12 시간 transfer시켰다. 이 후 membrane을 5% skim milk를 이용하여 90-120분간 blocking 하고, TBS-T (Tris 247 mM, NaCl 1370 mM, KCl 27 mM, Tween20 0.5%, pH 7.6)를 이용하여 세척하였다. 1차 항체를 각각의 비율로 희석하여 처리하고, 4°C에서 14시간동안 천천히 교반하였으며, TBS-T를 이용하여 세척하였다. 2차 항체를 각각의 비율로 희석하여 처리하고 90분간 배양한 후, TBS-T를 이용하여 세척하였다. 완료된 membrane은 enhanced chemiluminescence (ECL; Dogen, Korea)과 반응시켜 X-ray film으로 원하는 단백질의 발현량을 확인하였다.

라. 실험식이를 이용한 지구력 평가

(1) 실험식이 제조

6주령 male Balb/c를 구입하여 1주일간 순응시킨 후 체중에 따라 10마리씩 3군으로 분류하여 6주간 실험을 실시하였다. 대조군(RS0)은 AIN-93G를 일부 변형한 사료를 공급하였으며, β -LDXLA complex (resistant starch, RS) 0% 함유된 RS0 (only rice starch), RS 50% 함유된 RS50 (rice starch 50% + resistant starch 50%) 및 RS 100% 함유된 RS100 (resistant starch 100%)가 첨가된 사료를 Table 3-3에 나타난 배합비대로 제조하여 식이로 공급하였다. 6주간의 실험 기간 동안 사료와 물은 자유롭게 섭취하도록 공급하였으며, 동물 사육실의 환경은 온도 $23\pm 1^{\circ}\text{C}$, 상대습도 $60\pm 5\%$, 그리고 12시간 간격으로 명암을 조절하였다. 본 연구의 동물실험은 경기대학교 동물윤리위원회에 의해 수행되었다(2020-004).

Table 4-3. Dietary composition for the experiment

| Ingredient | RS0 | RS50 | RS100 |
|---|---------|---------|---------|
| Rice starch | 397.486 | 198.743 | 0.000 |
| Resistant starch (β -LDXLA complex) | 0.000 | 198.743 | 397.486 |
| Casein | 200.000 | 200.000 | 200.000 |
| Maltodextrin | 132.000 | 132.000 | 132.000 |
| Sucrose | 100.000 | 100.000 | 100.000 |
| Soybean oil | 70.000 | 70.000 | 70.000 |
| Fiber | 50.000 | 50.000 | 50.000 |
| Mineral mix | 35.000 | 35.000 | 35.000 |
| Vitamin mix | 10.000 | 10.000 | 10.000 |
| Cystine | 3.000 | 3.000 | 3.000 |
| Choline bitartrate | 2.500 | 2.500 | 2.500 |
| Tert-butylhydroquinine (TBHQ) | 0.014 | 0.014 | 0.014 |

(2) 체중 변화 및 장기 무게

식이섭취 기간 동안 식이 및 식수 섭취량과 체중 증가량은 1주일에 1회 측정하였다. 마지막 5주차 수영 실험 시 강제수영을 시키기 전 몸무게를 측정하고, 희생시킨 뒤 장기 무게를 측정하였다. 장기는 심장, 신장, 비장, 간의 무게를 측정하였다.

(3) 수영 지속시간 측정

수영은 90×45×45 cm의 투명한 아크릴 수영풀에 증류수를 35 cm까지 채우고 온도 29℃, 유량은 8 L/min으로 유지하였다. 총 실험 기간은 6주이며, 2주 수영연습, 그리고 나머지 4주 최대수영시간을 측정하였다. 수영은 일주일에 1-2번씩(수영연습기간 동안 일주일에 두 번, 수영시간 측정 기간의 경우 일주일에 한 번) 오후 2시에서 6시 사이에 실행하였다. 최고수영시간은 수영 시작 후 실험동물이 수면 아래로 가라앉아 8 초 동안 떠오르지 못하는 시점까지의 시간을 측정하였다.

(4) 지구력 관련 혈액 지표

실험동물을 희생하기 전 12 시간 절식시키고 각 실험동물의 최대 수영시간의 70% 수영을 수행하기 전과 후에 실험동물의 미정맥에서 혈액을 채취하여 Glucose 및 Lactate의 수영 전후의 혈중 농도를 측정하여 변화를 살펴보았다. Glucose는 Gluco-card (Super Glucocard II, Arkray, Kyoto, Japan), Lactate는 Lactate analyzer (Lactate Scout, SensLab GmbH, Leipzig, Germany)로 측정하였다.

(5) 혈청 생화학적 분석

강제수영 후 희생시키기 전 심장에서 채혈하였으며 채혈한 혈액을 실온에서 10분, 4℃에서 10분 방치한 후 원심분리(12,000 rpm, 2 min, 4℃)한 후 혈청을 획득하여 -70℃에 보관하고 실험에 사용하였다. 자동 혈청분석기(Dri-chem 3500i, Fujifilm, Tokyo, Japan)를 이용하여 Creatine (CRE), Creatine kinase (CPK), IP (Inorganic phosphate), Lactate dehydrogenase (LDH), Blood urea nitrogen (BUN), Ammonia (NH₃), Aspartate aminotransferase (AST), Alanine aminotransferase (ALT)을 측정하였다.

(6) 간에서의 항산화 효소 활성 측정

강제수영 후 희생시킨 실험동물의 간에서 항산화 효소 활성을 측정하였다. 항산화 효소 지표로는 Glutathione (GSH), Malondialdehyde (MDA) 및 Hydrogen peroxide (H₂O₂) kit (Biomax, Seoul, Korea)를 이용하여 측정하였으며, 제조사의 지침에 따라 실험을 진행하였다.

(7) 근육에서의 에너지 대사 관련 지표

강제수영 후 희생하여 적출한 실험동물의 비복근(gastrocnemius) 조직을 -70℃에서 보관하고 근육 내 에너지 대사 관련 지표인 Glycogen 함량 과 adenosine triphosphate (ATP)의 함량을 측정하였다. 비복근 내 Glycogen의 함량 분석은 Anthrone법(Chun, Y., & Yin, Z. D., 1998)을 이용하여 분석하였다. 일정량의 근육을 취하여 30% KOH 용액에 용해시키고, 100℃의 끓는 물에서 20분간 중탕 후, 실온에서 20분 방치한 후 95% 에탄올을 가하여 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 침전물을 증류수로 세척한 후 증류수와 anthrone 시약을 가하여 끓는 물에서 20분간 반응시키고 표준 포도당 용액을 이용하여 620 nm에서 흡광도를 측정하고, 표준 곡선으로부터 glycogen 농도를 산출하였다. 반면, 비복근 내 ATP의 함량은 ATP colorimetric assay kit

(BM-ATP-100, Biomax, Seoul, Korea)을 이용하여 제조사의 지침에 따라 실험을 진행하였다.

(8) 에너지 대사 관련 유전자 발현량 측정

실험동물 희생 후 뒷다리의 비복근(gastrocnemius)을 적출하여 -80°C에 보관하였으며, 근육에서의 에너지 대사 활성을 측정하였다. 에너지 대사와 관련된 인자인 AMP-activated protein kinase (AMPK), Peroxisome proliferator-activated receptor gamma coactivator 1-alpha (PGC-1 α) 및 Sirtuin1 (Sirt-1)의 유전자 발현량을 real-time quantitative PCR을 수행하여 측정하였다. RT-qPCR 실험에 사용한 target primer의 정보는 Table 3-4와 같다. 근육 조직을 일정량 취하여 TRIzol® reagent (Invitrogen, Carlsbad, USA)을 이용하여 total RNA를 분리하였다. 분리된 RNA에 50 μ M Oligo-(dT) primer와 10 mM dNTP mix를 넣어 65°C에서 5분 반응시킨 후 5X RT Buffer, 0.1 M DTT, RNaseOUT, SuperScript III, 25 mM MgCl₂를 혼합하여 넣고 50°C에서 50분, 85°C에서 5분 조건으로 반응시켰다. RNase H를 넣고 37°C에서 20분 반응시켜 mRNA로부터 cDNA를 합성하였다. 이후 SYBR Green를 이용하여 real-time PCR을 수행하여 증폭시킨 유전자의 상대적 발현 정도를 계산하였다. qPCR 조건은 50°C에서 2분 (denaturation), 90°C에서 10분 (annealing) 및 60°C에서 1분 (extension) 조건에서 50 cycles을 수행하였다.

Table 4-4. Sequence of primer pairs for qRT-PCR

| Gene | Forward (5' -3') | Reverse (5' -3') |
|----------------|------------------------|------------------------|
| GAPDH | GGGTCCCAGCTTAGGTTCAT | TACGGCCAAATCCGTTTACA |
| PGC-1 α | TGCAGCCAAGACTCTGTATGGA | CAGGAAGATCTGGGCAAAGAGG |
| Sirt-1 | CGGCTACCGAGGTCCATATAC | CAGCTCAGGTGGAGGAATTGT |
| AMPK | GGGTGAAGATCGGCCACTAC | GCTTGCCACCTTCACTTTC |

2. 연구결과

가. 시판 전분당 및 전분소재들의 동물모델을 이용한 소화·흡수 특성 분석

(1) 전분당(Sample ①)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가

주관기관인 대상(주)에서 제공받은 전분당 6종(옥수수 결정 포도당, 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린, 옥수수 말토덱스트린)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가를 수행하였다.

(가) 경구당부하검사(oral glucose tolerance test, OGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

시료 ① 총 6 종의 전분당에 대한 경구당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. 증류수를 negative control (NC)로, 옥수수 결정 포도

당을 positive control (PC)로 사용하였다. 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린, 옥수수 말토덱스트린을 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 경구투여 하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취하여 혈당을 측정된 결과, Fig. 4-2(A)에서 보는 바와 같이 30분 후에 NC를 제외한 모든 시료에서 200 mg/dL 이상의 가장 높은 혈당 수치를 나타내었으며, 이후 혈당은 급격히 감소하였고, 시료 간에는 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 또한, 각 시간별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적(incremental area under curve, AUC)을 계산하여 비교한 결과(Fig. 4-2(B)), 그래프에서는 유의적인 차이가 나타나지 않는 것으로 보였지만, AUC 값의 결과에서는 특히 대상(주)에서 제조한 쌀 이소말토올리고당과 옥수수 이소말토올리고당 시료에서 옥수수 결정 포도당과 비교 시 각각 6.7%, 7.6% 낮아졌으며, 옥수수 이소말토올리고당이 쌀 이소말토올리고당 보다 혈당을 약간 더 낮추는 것으로 나타났다(Fig. 4-3(A), (B)).

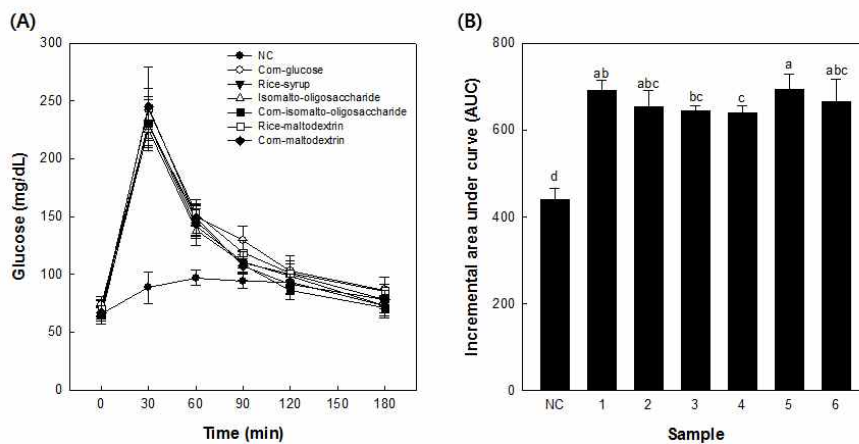
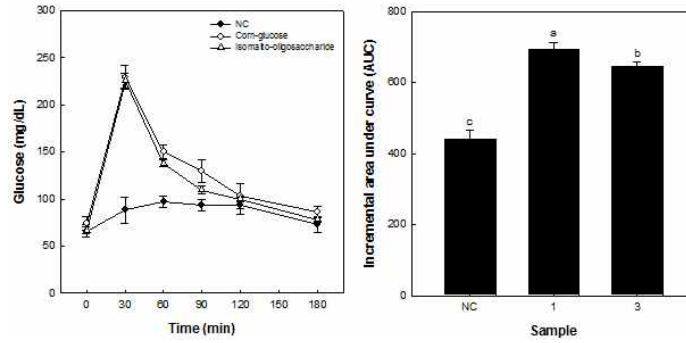


Fig. 4-2. Effects of carbohydrate-supplementation on serum glucose (A and B) through oral glucose tolerance test (OGTT). Mice were orally fed glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 6 mice in each group. ^{a-c}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other. NC: saline, 1: Corn-glucose, 2: Rice-syrup, 3: Isomalto-oligosaccharide, 4: Corn-isomalto-oligosaccharide, 5: Rice-maltodextrin, 6: Corn-maltodextrin.

(A) Rice-Isomalto-oligosaccharide



(B) Corn-Isomalto-oligosaccharide

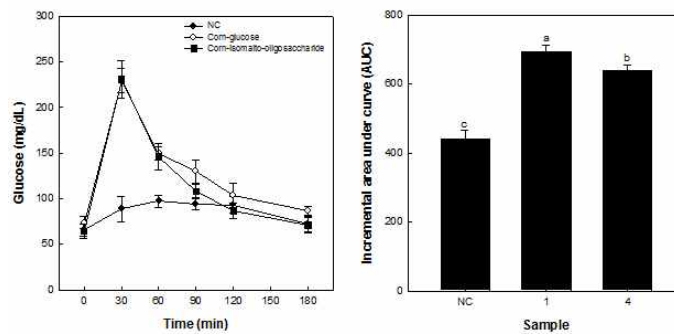


Fig. 4-3. Effects of carbohydrate-supplementation on serum glucose through oral glucose tolerance test (OGTT). NC: saline, 1: Corn-glucose, 3: Rice-Isomalto-oligosaccharide, 4: Corn-isomalto-oligosaccharide.

(나) 복강내당부하검사(ipGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

시료 ①의 전분당 총 6 종에 대한 복강내당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. Negative control (NC)로써 saline (PBS)를, 옥수수 결정 포도당을 positive control (PC)로 사용하였다. 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린, 옥수수 말토덱스트린을 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 복강주사하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와 채혈로 채취하여 혈당을 측정된 결과, Fig. 4-4(A)에서 보는 바와 같이 30분 후에 PC를 제외하고 쌀물엿이 가장 높은 혈당수치를 나타냈으며, 옥수수 이소말토올리고당이 가장 낮은 혈당수치를 나타내었다. 30분 이후 혈당은 모든 시료에서 감소하였다. 또한 각 시간별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적 (incremental area under curve, AUC)을 계산하여 비교한 결과(Fig. 4-4(B)), 그래프 결과와 동일하게 AUC 값의 결과에서도 대상(주)에서 생산되는 옥수수 이소말토올리고당 시료에서 유의적으로 약 13.9% 정도 혈당수치가 낮아졌다(Fig. 4-5).

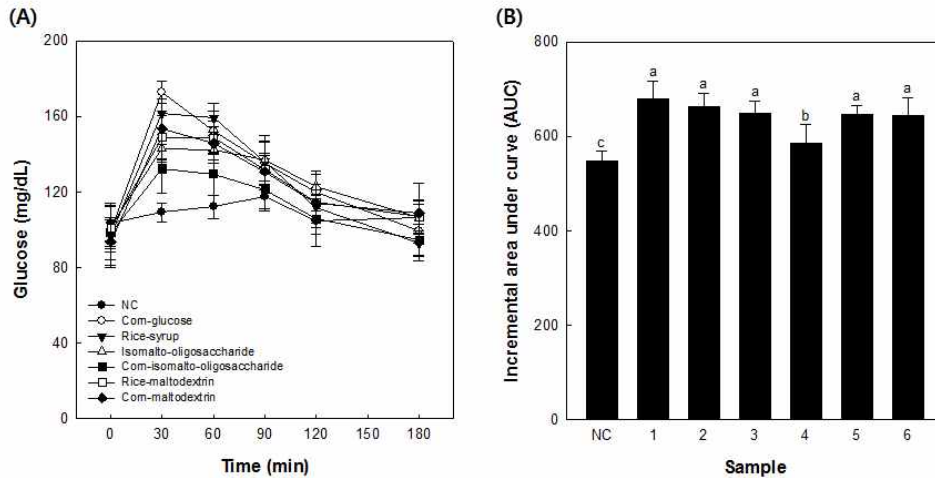


Fig. 4-4. Effects of carbohydrate-supplementation on serum glucose through intraperitoneal glucose tolerance test (ipGTT). Mice were intraperitoneally injected glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 6 mice in each group. ^{a-c}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other. NC: saline, 1: Corn-glucose, 2: Rice-syrup, 3: Isomalto-oligosaccharide, 4: Corn-isomalto-oligosaccharide, 5: Rice-maltodextrin, 6: Corn-maltodextrin.

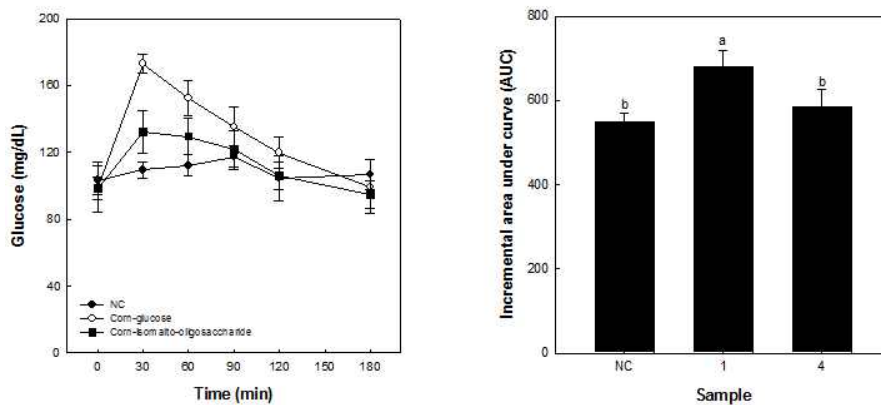


Fig. 4-5. Effects of supplementation of corn-isomaltooligosaccharide on serum glucose through intraperitoneal glucose tolerance test (ipGTT). Mice were intraperitoneally injected glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 6 mice in each group. ^{a-b}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other. NC: saline, 1: Corn-glucose, 4: Corn-isomalto-oligosaccharide.

(다) 인공위액을 이용한 소화·흡수 평가

일반적으로 탄수화물 및 그 중합체 들은 위 내에서 위산이나 효소에 의해 분해되지 않는다는 연구결과를 바탕으로, 시판 인공위액 pepsin을 이용하여 포도당으로의 분해능을 확인한 결과, Fig. 4-6에서 보는 바와 같이, 옥수수 결정 포도당에서만 모든 시간대에서 높은 수치를 나타내었으며, 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린은 시간이 지남에 따라 수치에 큰 변화가 나타나지 않았다. 반면 모든 군에서 각 시간별로 높은 표준편차(SD)를 나타내었는데 이는 glucometer 측정 시 중화하는 과정에서 발생하는 pH 차이에 기인하여 glucose 측정 kit의 반응성 차이에 따는 것으로 추정되었다. 따라서 본 연구에서 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린 모두 위액으로는 분해되지 않는다는 것을 확인하였다.

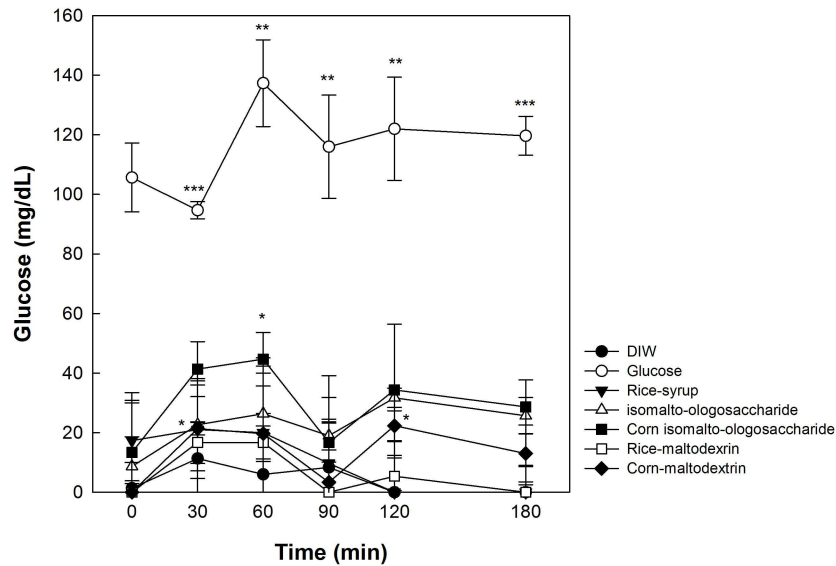


Fig. 4-6. Analysis of the digestion rates of carbohydrate sample by pepsin. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means±SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

(라) 인공장액을 이용한 소화 흡수 평가

일반적으로 전분계 탄수화물은 소장으로 분비되는 각종 소화효소에 의해 분해된다고 알려져 있는 바, 옥수수 결정 포도당, 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린의 소장 내 소화 흡수 특성을 평가하기 위하여 인공장액 (rat intestinal powder)를 이용하여 포도당으로의 분해능을 확인하였다.

그 결과, Fig. 4-7에서 보는 바와 같이 옥수수 결정 포도당은 초기 0분에서 측정된 수치가 180분까지 유지됨을 나타냈으며, 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀

말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린은 시간이 지남에 따라 당 수치가 증가하다 90분 이후에는 당 수치가 유지되었다. 그 중 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린은 30분부터 180분까지 glucose와 유사한 당 수치를 나타내는 것으로 미루어보아 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린은 소장에 도달한 후 30분 이내에 모두 소화되는 것으로 확인되었다. 쌀물엿 또한 30분부터 180분까지 당 수치가 유지되는 것으로 확인되었으나 이는 옥수수 결정 포도당보다 낮은 수준이었으며, 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린에 비해 상대적인 가수분해도는 낮은 것으로 평가되었다. 한편 쌀 이소말토올리고당 및 옥수수 이소말토올리고당은 0분부터 180분까지 당이 천천히 증가됨을 확인할 수 있었으며, 이는 같은 농도의 옥수수 결정 포도당과 비교하여 현저히 낮은 당 수치일 뿐 아니라, 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린에 비해 낮은 가수분해도를 나타내어, 쌀 이소말토올리고당 및 옥수수 이소말토올리고당이 소장 내에서 타 전분계 화합물에 비해 낮은 분해율에 기인하여, 혈당 상승도 상대적으로 낮게 유도(그림 2-30 참조)함을 추론할 수 있었다. 따라서 본 결과를 종합하여 볼 때, 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린은 소장에서 소화효소에 의해 분해되지만 특히, 쌀 이소말토올리고당 및 옥수수 이소말토올리고당은 체내 소화정도가 낮으며, 따라서 흡수속도가 다른 시료에 비해 현저히 느리다는 것을 확인하였다.

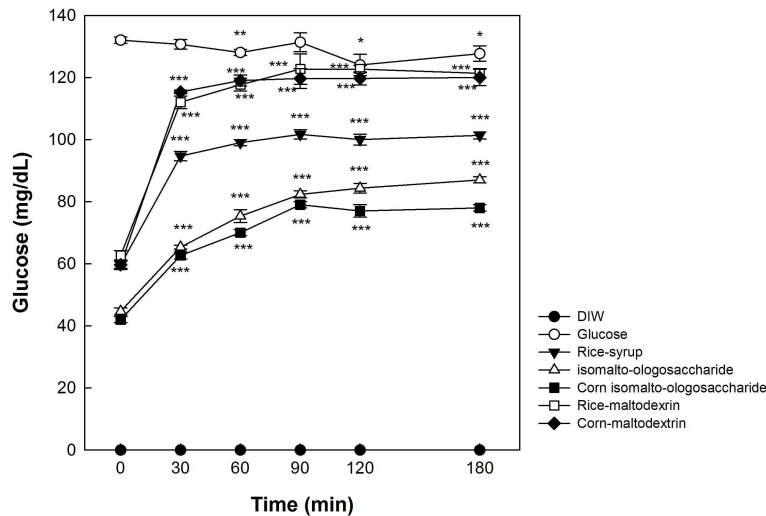


Fig. 4-7. Analysis of the digestion rates of carbohydrate sample by intestinal enzyme. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means±SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

(2) 전분당(Sample ①) 일부와 전분소재(Sample ②)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가

주관기관인 대상(주)에서 제공받은 전분당 및 전분소재 8종(포도당, 알로스, Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3, Novation)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가를 수행하였다.

(가) 경구당부하검사(oral glucose tolerance test, OGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

시료 ② 총 8 종에 대한 경구당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. Negative control (NC)로써 증류수를, 포도당을 positive control (PC)로써 사용하였다. 포도당, 알로스, Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3, Novation을 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 경구 투여하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취하여 혈당을 측정된 결과, Fig. 4-8A에서 보는 바와 같이 30분 후에 알로스, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar80, KRS-3, Novation 시료에서 포도당 만큼의 높은 혈당 수치를 나타내었으며, 이는 시료간의 유의적인 차이를 나타내지는 않았다. 반면 Fibersol의 경우 NC와 거의 유사한 수준의 낮은 혈당 수치를 보여주었다. 또한 각 시간별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적 (incremental area under curve, AUC)을 계산하여 비교한 결과(Fig. 4-8(B)), 그래프에서는 유의적인 차이가 나타나지 않는 것으로 보였지만, 알로스, Rstar-80, KRS-3, Novation, Fibersol 시료가 포도당 대비 각각 1.8%, 3.2%, 0.8%, 7.7%, 13.6%의 낮은 AUC 값을 나타내었다. 따라서 Fibersol (Fig. 4-9(A))이 가장 낮은 AUC 값을 나타내며 난소화성 전분으로써 NC와 비슷한 수준의 혈당수치를 보여주는 결과였으며, 시료 중에서는 변성전분인 Novation (Fig. 4-9(B))이 가장 낮은 혈당수치를 나타내었다.

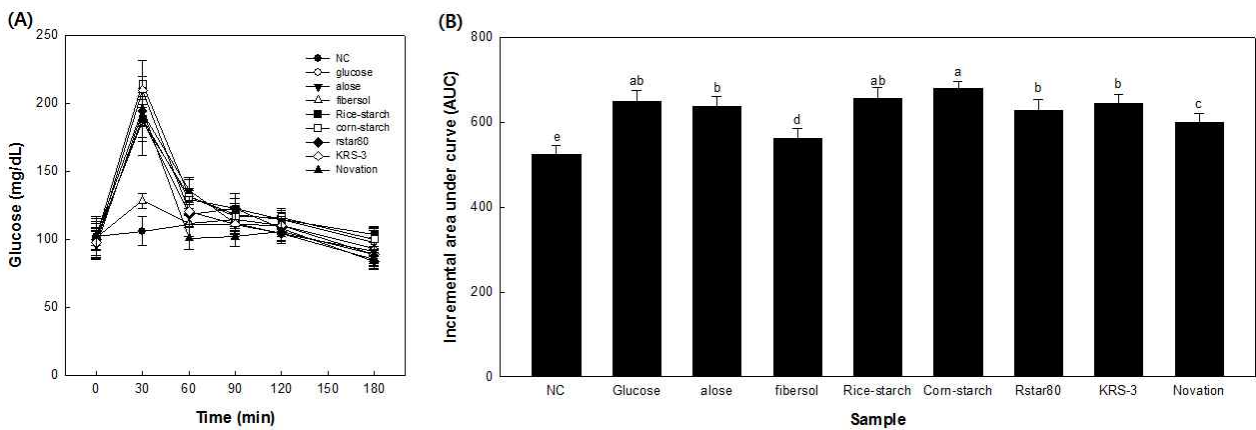
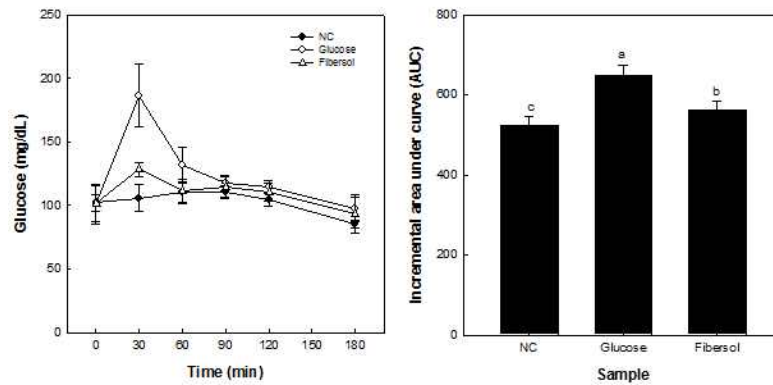


Fig. 4-8. Effects of supplementations of starch-based products on serum glucose (A and B) through oral glucose tolerance test (OGTT). Mice were orally fed glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 6 mice in each group. ^{a-d}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other.

(A) Fibersol



(B) Novation

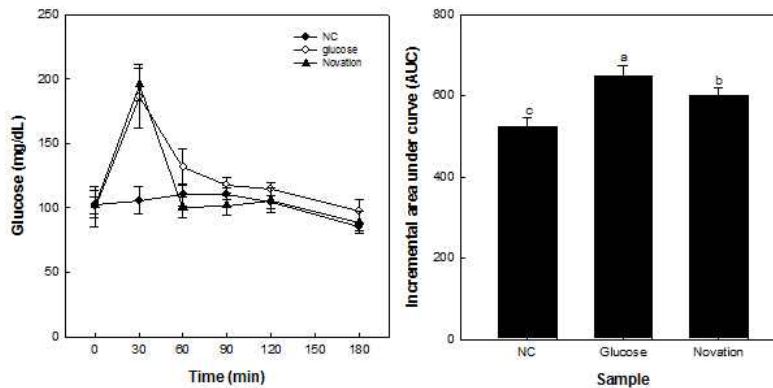


Fig. 4-9. Effects of Fibersol™ (A) and Novation™ (B) supplementations on serum glucose through oral glucose tolerance test (OGTT). Mice were orally fed glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 6 mice in each group. ^{a-c}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other.

(나) 복강내당부하검사 (ipGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

시료 ② 총 8 종에 대한 복강내당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. Negative control (NC)로써 saline (PBS)을, 포도당을 positive control (PC)로써 사용하였다. 알로스, Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3, Novation을 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 복강에 주사하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취하여 혈당을 측정된 결과, Fig. 4-10(A)에서 보는 바와 같이 30분 후에 알로스가 포도당보다도 높은 혈당수치를 나타내었다. 나머지 Fibersol, 쌀전분, KRS-3는 NC와 비교할 시 유의적인 차이가 없을 만큼 낮은 혈당수치를 나타내어 OGTT와는 다른 결과를 나타내었다. 또한 각 시간별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적(incremental area under curve, AUC)을 계산하여

비교한 결과(Fig. 4-10(B)), 그래프 결과와 유사하게 AUC 값의 결과에서도 대상(주)에서 생산되는 찹쌀변성전분 KRS-3 시료에서 유의적으로 NC와 동일한 값을 나타내었으며, fibersol과 찹쌀분도 낮은 수치를 보여주었음(Fig. 4-11(A), (B)).

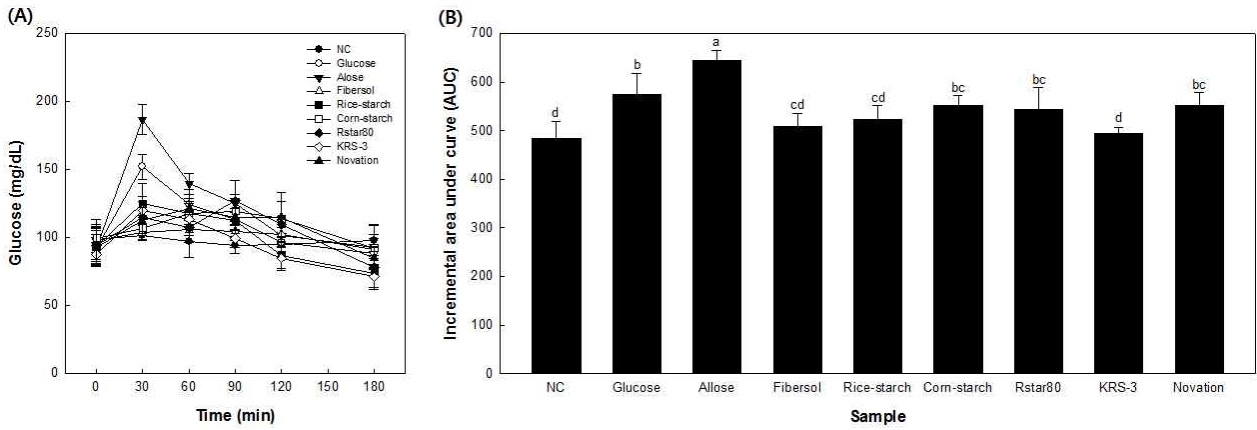
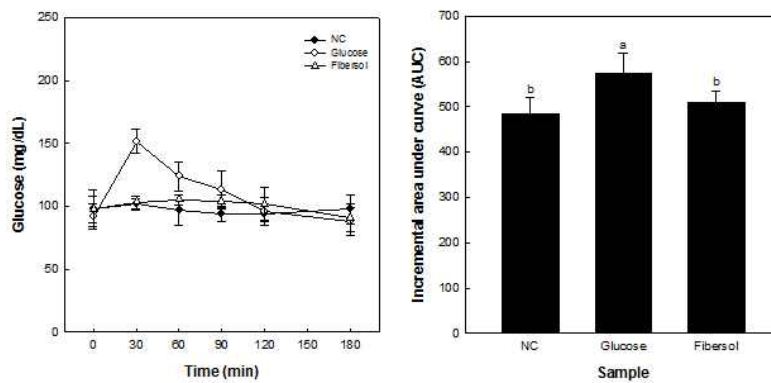


Fig. 4-10. Effects of supplementations of starch-based products on serum glucose through intraperitoneal glucose tolerance test (ipGTT). Mice were intraperitoneally injected glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 6 mice in each group. ^{a-d}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other.

(A) Fibersol



(B) KRS-3

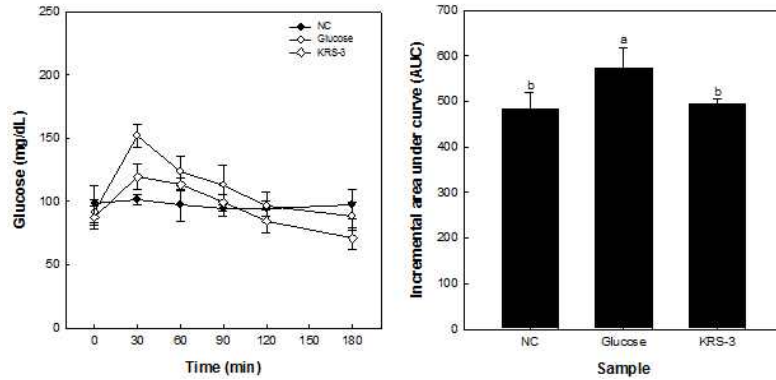


Fig. 4-11. Effects of supplementation of Fibersol™ and KRS-3™ on serum glucose through intraperitoneal glucose tolerance test (ipGTT).

앞선 OGTT와 달리 ipGTT 결과에서는 포도당보다 알로스가 더 높은 혈당 수치를 보여주었으며, 시료에서는 대상(주)에서 생산하는 참쌀변성전분인 KRS-3 시료가 가장 낮은 혈당 수치를 보여주어 OGTT 결과와는 다른 결과를 보여주었다. 그러나 OGTT 결과와 ipGTT 결과를 종합해 보면 제조한 회사는 다르지만 변성전분이 혈당수치를 낮춰줄 수 있다는 결과는 일치하였다.

(다) 인공위액을 이용한 소화 흡수 평가

포도당, 알로스, Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation의 위액에 의한 소화 흡수 평가를 진행한 결과, Fig. 4-12에서 보는 바와 같이, 포도당은 모든 시간대에서 높은 당 수치를 나타내었으며, 알로스 또한 glucometer로 측정이 되긴 하였으나, 시간이 지남에 따라 점차 수치가 낮아지는 것으로 확인되었다. 반면 Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation은 시간이 지남에 따라 당 수치가 증가하지 않음을 확인하였다. 본 결과를 통하여 Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation 모두 위액으로는 분해되지 않는다는 것을 확인하였다.

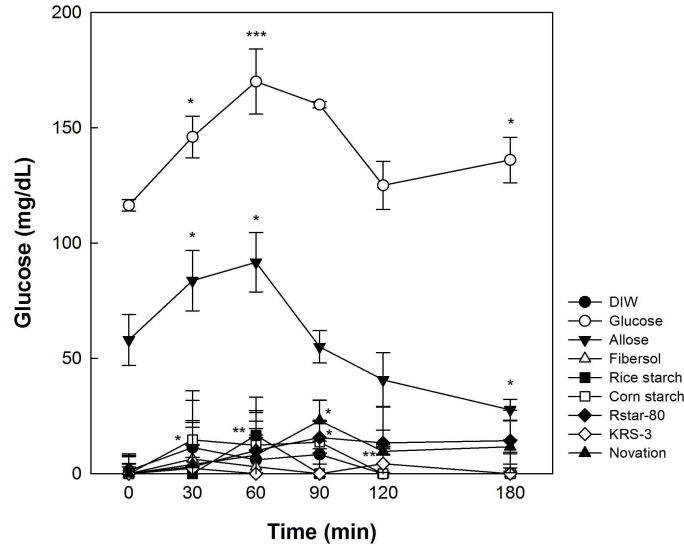


Fig. 4-12. Analysis of the digestion rates of starch-based products by pepsin. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means±SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

(라) 인공장액을 이용한 소화 흡수 평가

포도당, 알로스, Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation의 장액에 의한 소화 흡수를 평가한 결과, **Fig. 4-13**에서 보는 바와 같이 포도당은 초기 0분에서 측정된 당 수치가 180분까지 유지됨을 나타냈으며, 알로스는 앞서 위액에서 측정된 바와 같이 시간이 지남에 따라 당 수치가 점차 낮아지는 것으로 확인되었다. 반면 Fibersol의 경우 기준에 보고된 바와 같이 소장에서 거의 분해되지 않는 것으로 확인되었으며, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation은 30분 이내에 급격히 분해되고, 30분부터 180분까지 당 수치가 유지되는 것으로 확인되었다. 그러나 Rstar-80 및 KRS-3는 180분에 나타난 최종 분해 수치는 포도당보다 낮은 수치를 나타내었다.

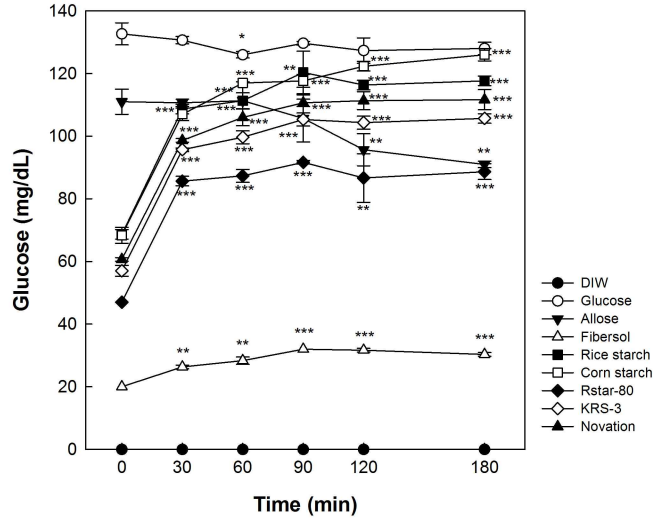


Fig. 4-13. Analysis of the digestion rates of starch-based products by intestinal enzyme. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means±SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

이러한 결과는 쌀전분과 옥수수 전분은 소장에서 대부분이 가수분해되는 것으로 판단되며 Rstar-80 및 KRS-3는 상당부분 가수분해되나 상대적인 분해율이 낮은 것으로 판단되며, Fibersol의 경우 거의 분해가 되지 않는 등, 소재별 차이가 큼을 확인할 수 있었다. 본 결과를 종합하여 볼 때 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation은 섭취 후 30분 이내에 소화 흡수 되지만, Rstar-80 및 KRS-3는 쌀전분, 옥수수전분과 비교하여 체내에서 소화 흡수 정도가 낮음을, Fibersol은 소장에서 거의 분해되지 않음으로써 혈당 상승에 영향을 주지 않다는 것을 확인하는 결과였다.

나. 클린라벨 전분소재들의 동물모델을 이용한 소화·흡수 특성 분석

(1) 클린라벨 전분시료(시료군 ①)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가

각 세부기간으로부터 제공받은 glucose (positive control-1), rice-maltodextrin (positive control-2), Fibersol® (negative control) 및 클린라벨 전분시료 4종(β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD ANN@50°C 및 β -LD from rice starch)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가를 수행하였다.

(가) 경구당부하검사(oral glucose tolerance test, OGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

시료군 ① 총 7 종의 클린라벨 전분시료에 대한 경구당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. 증류수를 negative control (NC, 시료 무투여군)로, glucose와 rice-maltodextrin을 positive control (PC)로 사용하였다. 1차년도 실험에

서 상업용 전분 관련소재 중 가장 낮은 혈당 증가활성을 보인 Fibersol®과 제 3협동기간인 한 식연에서 제조한 클린라벨 쌀전분 소재 β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN@50°C을 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 경구 투여하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취하여 혈당을 측정 한 결과, Fig. 4-14에서 보는 바와 같이 30분 후에 클린라벨 전분시료 중 Fibersol®과 β -LDXLA complex는 glucose 대비 낮은 혈당 수치를 보여준 반면, 나머지 시료에서는 약 200 mg/dL의 높은 혈당 수치를 나타내었으며, 이후 혈당은 급격히 감소하였고, 시료 간의 유의적인 차이는 크게 나타나지 않았다. 또한, 각 시간별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적(incremental area under curve, AUC)을 계산하여 비교한 결과(Fig. 4-14B), Fibersol과 β -LDXLA complex 시료가 PC인 glucose 대비 각각 44.2%와 37.2%만큼 혈당을 낮추는 것으로 확인되었고 (Fig. 4-15) 이는 NC와 거의 유의적인 차이 없이 유사한 수준이었다.

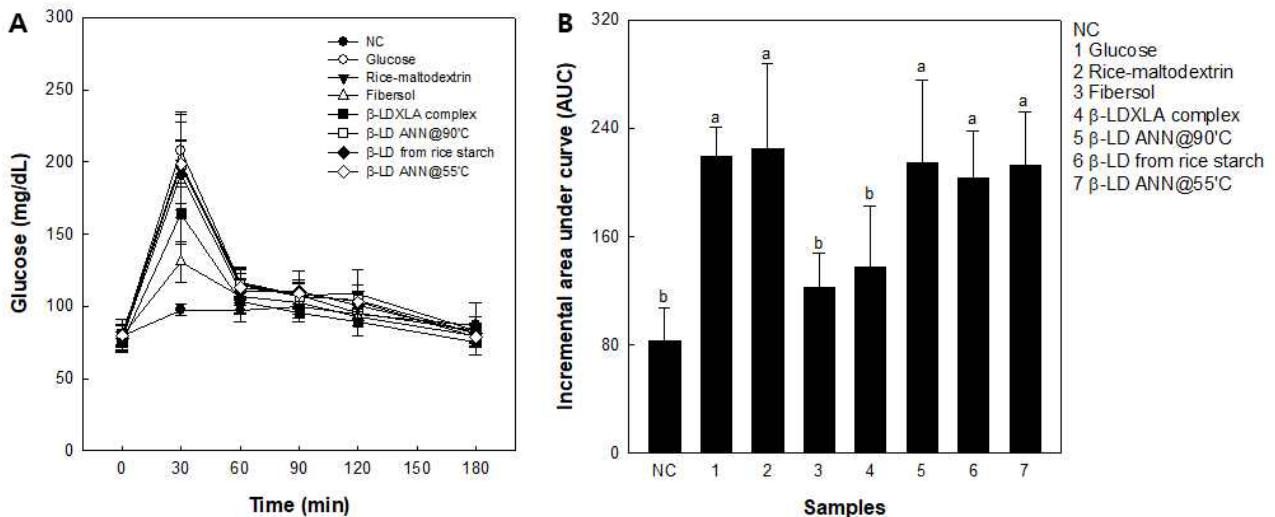


Fig. 3-14. Effects of rice starch-based products on serum glucose (A and B) through oral glucose tolerance test (OGTT). Mice were orally fed glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 10 mice in each group. ^{a-b}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other. NC: DW, 1: Glucose, 2: Rice-maltodextrin, 3: Fibersol®, 4: β -LDXLA complex, 5: β -LD ANN@90°C, 6: β -LD from rice starch, 7: β -LD ANN@50°C.

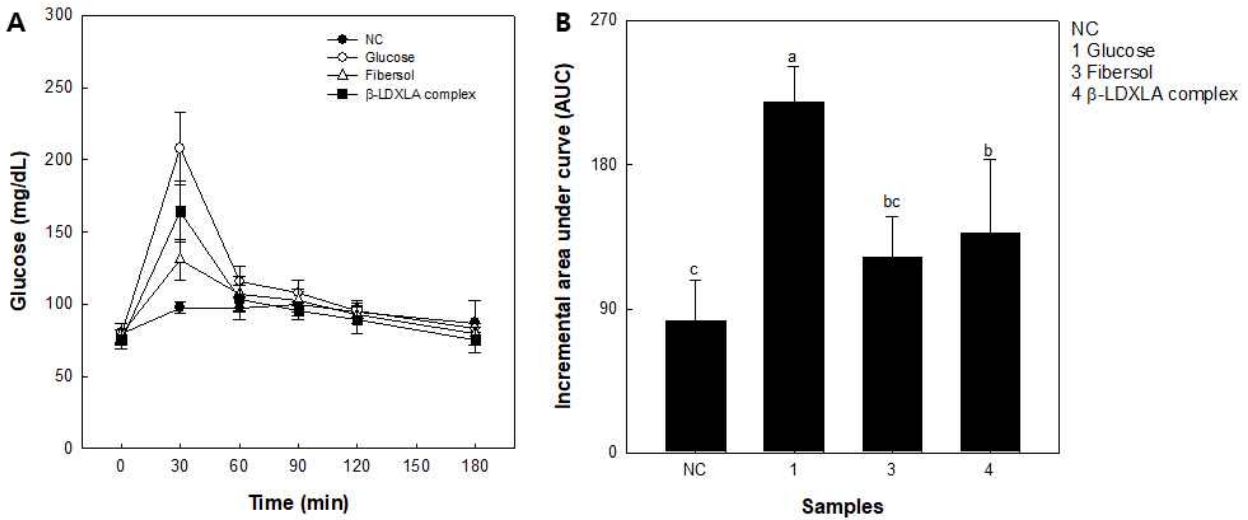


Fig. 4-15. Effects of rice starch-based products on serum glucose through oral glucose tolerance test (OGTT). NC: DW, 1: Glucose, 3: Fibersol[®], 4: β -LDXLA complex,

(나) 복강내당부하검사(ipGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

시료군 ① 총 8 종에 대한 복강내당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. Negative control (NC, 시료 무투여군)로써 saline (PBS)을, glucose와 rice-maltodextrin을 positive control (PC)로 사용하였다. Fibersol[®], β -LDXLA complex, β -LD ANN @90 $^{\circ}$ C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN @50 $^{\circ}$ C 를 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 복강주사하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취하여 혈당을 측정한 결과, Fig. 4-16A에서 보는 바와 같이 30분 후에 PC를 제외하고 β -LDXLA complex, β -LD ANN@90 $^{\circ}$ C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN@50 $^{\circ}$ C 시료는 유사한 혈당 수치를 나타내었으며, Fibersol[®] 만이 가장 낮은 혈당수치를 나타내었다. 30분 이후 혈당은 OGTT 결과와는 달리 모든 시료에서 서서히 감소하는 경향을 보였지만, 180분 지난 후에는 혈당수치가 정상범위 내에 있다는 것을 확인하였다. 또한 각 시간 별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적 (incremental area under curve, AUC)을 계산하여 비교한 결과(Fig. 4-16B), Fibersol[®]에서만 혈당수치가 낮아졌을 뿐 시료군들에서는 glucose에 비해 혈당 수치가 미미하게 낮아지긴 했지만 시료간의 유의적인 차이는 크게 보이지 않았다.

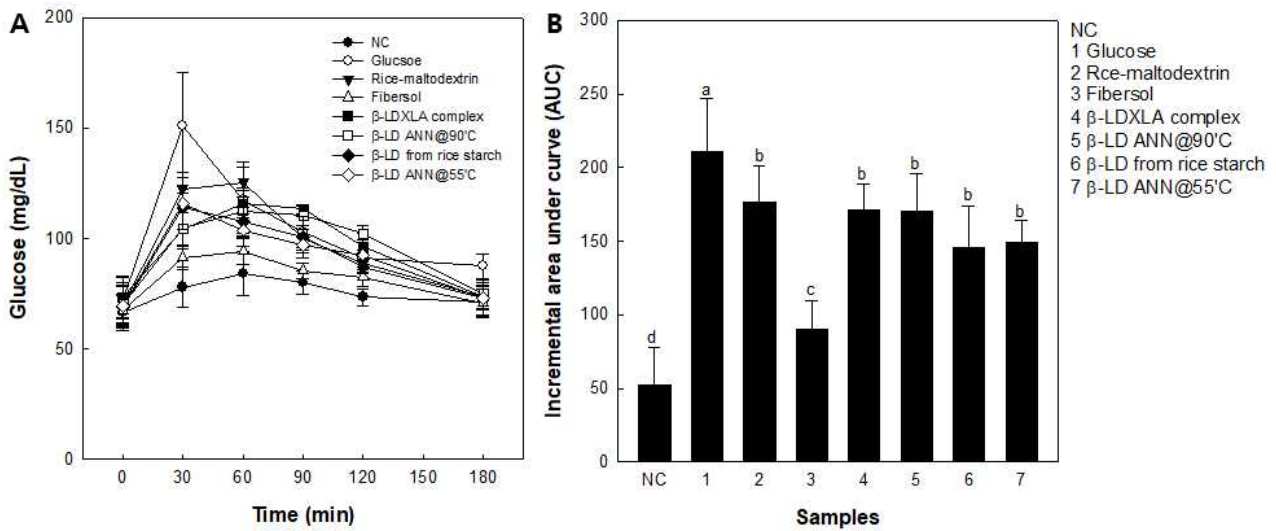


Fig. 4-16. Effects of supplementation rice starch-based products on serum glucose through intraperitoneal glucose tolerance test (ipGTT). Mice were intraperitoneally injected glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 8 mice in each group. ^{a-d}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other. NC: saline, 1: Glucose, 2: Rice-maltodextrin, 3: Fibersol[®], 4: β -LDXLA complex, 5: β -LD ANN @90°C, 6: β -LD from rice starch, 7: β -LD ANN @50°C.

(다) 인공위액을 이용한 소화·흡수 평가

일반적으로 탄수화물 및 그 중합체들은 위 내에서 위산이나 효소에 의해 분해되지 않는다는 연구결과를 바탕으로, 시판 인공위액 pepsin을 이용하여 포도당으로의 분해능을 확인한 결과, Fig. 4-17에서 보는 바와 같이, glucose에서만 모든 시간대에서 높은 수치를 나타내었으며, rice-maltodextrin, Fibersol[®], β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN@50°C는 시간이 지남에 따라 수치차이가 매우 복잡한 양상으로 나타났다. 모든 군에서 각 시간별로 높은 표준편차(SD)를 나타내었는데 이는 glucometer 측정 시 중화하는 과정에서 발생하는 pH 차이에 기인하여 glucose 측정 kit의 반응성 차이에 따른 것으로 추정되었다. 이를 확인하기 위해 각 pH 조건하에서 동일농도의 glucose 용액을 이용한 실험에서 산성 조건에서 높은 편차가 관찰됨에 따라 인공위액 하에서는 혈당수치에 영향을 미치지 않는 것으로 최종 판단하였다. 따라서 본 연구에서 rice-maltodextrin, Fibersol[®], β -LDXLA complex, β -LD ANN @90°C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN @50°C 모두 위액으로는 분해되지 않는다는 것을 확인하였다.

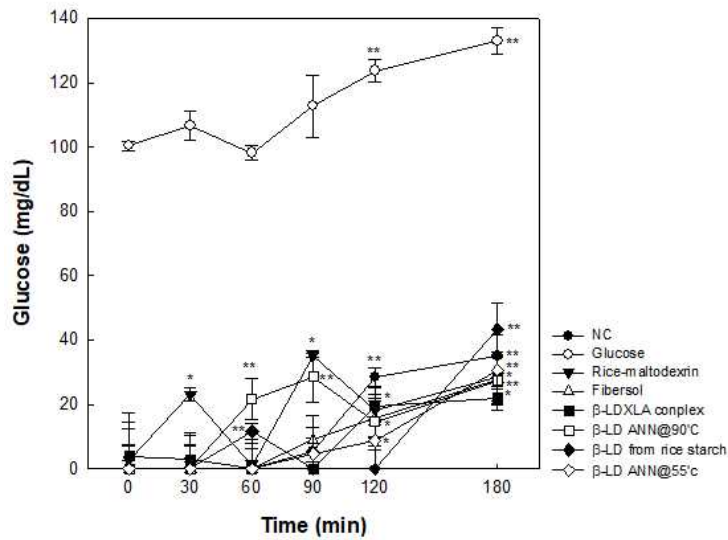


Fig. 4-17. Analysis of the digestion rates of rice starch-based products by pepsin. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means \pm SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

(라) 인공장액을 이용한 소화 흡수 평가

일반적으로 전분계 탄수화물은 소장으로 분비되는 각종 소화효소에 의해 분해된다고 알려져 있는 바, glucose, rice-maltodextrin, Fibersol®, β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN@50°C의 소장 내 소화 흡수 특성을 평가하기 위하여 인공장액 (rat intestinal powder)를 이용하여 포도당으로의 분해능을 확인하였다. 그 결과, Fig. 4-18에서 보는 바와 같이 glucose는 초기 0분에서 측정된 수치가 180분까지 유지됨을 나타냈으며, rice-maltodextrin, β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN@50°C는 30분까지 급격히 증가하다 이후에는 당 수치가 비교적 천천히 증가하였다. 그 중 rice-maltodextrin은 30분부터 180분까지 glucose에 준하는 당 수치를 나타내는 것으로 보아 소장에 도달한 후 30분 이내에 모두 소화되는 것으로 확인되었다. 한편 Fibersol®은 0분부터 180분까지 당이 천천히 증가됨을 확인할 수 있었으며, 이는 같은 농도의 glucose와 비교하여 현저히 낮은 당 수치였다. 클린라벨 전분시료 β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN@50°C 4종 모두 모든 시간에서 유의적인 차이없이 당수치가 증가하는 경향을 나타냈지만 이는 glucose보다는 약 30% 정도 낮은 수준으로 증가하였다. 이는 소장 내에서 glucose나 rice-maltodextrin에 비해 낮은 분해율에 기인하여, 혈당 상승도 상대적으로 낮게 유도함을 추론할 수 있었다.

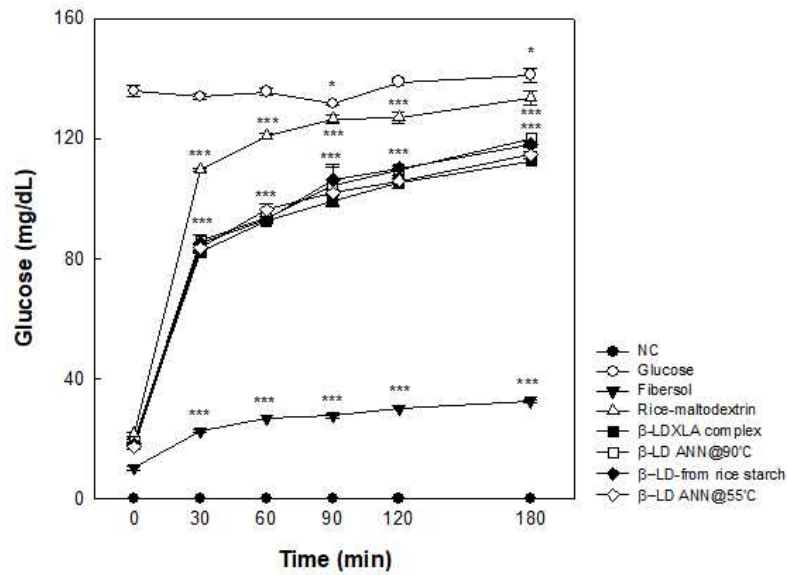
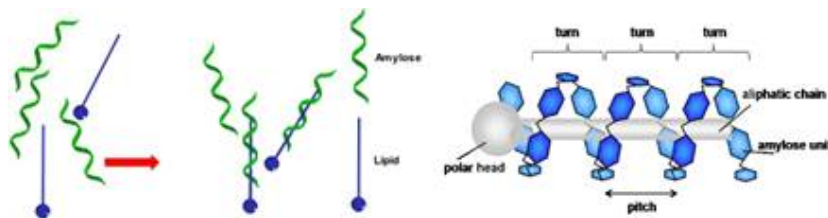


Fig. 4-18. Analysis of the digestion rates of rice starch-based products by intestinal enzyme. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means \pm SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

따라서 본 결과를 종합하여 볼 때, β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch 및 β -LD ANN@50°C는 시료 간의 유의적인 차이는 없으나 glucose 및 rice-maltodextrin에 비해서는 약 30% 정도 체내 소화흡수 정도가 느리다는 것을 확인하였다. 하지만 OGTT의 결과에서는 β -LDXLA complex에서만 유의있는 AUC의 감소 경향을 보였다. 이러한 사실은 아마도 본 시료에 존재하는 β -LD이 아래 그림과 같이 lipid 성분인 lauric acid와 inclusion body를 형성하고 있다고 예측되므로, 상당부분의 β -LD는 소장액에서 가수분해되고 그 정도는 β -LD ANN@90°C 및 β -LD ANN@50°C 시료와 비슷하지만, 가수분해되지 않은 β -LDXLA complex 또는 lauric acid와 inclusion을 형성하고 있는 부분은 장관 내에서 타 시료에 비해 흡수가 어렵기 때문일 것으로 추정되었다.



(2) 클린라벨 전분시료(시료군 ②)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가

각 협동기관(경기대학교와 경희대학교)에서 제공받은 glucose, Fibersol® 및 클린라벨 전분 소

제 5종(Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS)에 대한 혈당측정 및 소화력 평가를 수행하였다.

(가) 경구당부하검사(oral glucose tolerance test, OGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

총 8종의 시료군 ②에 대한 경구당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. Negative control (NC)로써 증류수를, glucose를 positive control (PC)로써 사용하였다. Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS를 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 경구 투여하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취하여 혈당을 측정된 결과, Fig. 4-19A에서 보는 바와 같이 30분 후에 Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS 시료에서 glucose만큼의 높은 혈당 수치를 나타내었으며, 이는 시료간의 유의적인 차이를 나타내지는 않았다. 반면 Fibersol®의 경우에만 NC와 거의 유사한 수준의 낮은 혈당 수치를 보여주었다. 또한 각 시간별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적(Incremental area under curve, AUC)을 계산하여 비교한 결과(Fig. 4-19B), 클린라벨 전분 시료 Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS에서 유의적인 차이없이 glucose만큼의 높은 AUC 값을 나타내었다. 반면 Fibersol® 시료가 glucose 대비 46.7%까지 혈당 수치를 낮추며 가장 낮은 AUC 값을 나타내며 난소화성 전분으로써 NC와 비슷한 수준의 혈당수치를 보여주는 결과였다.

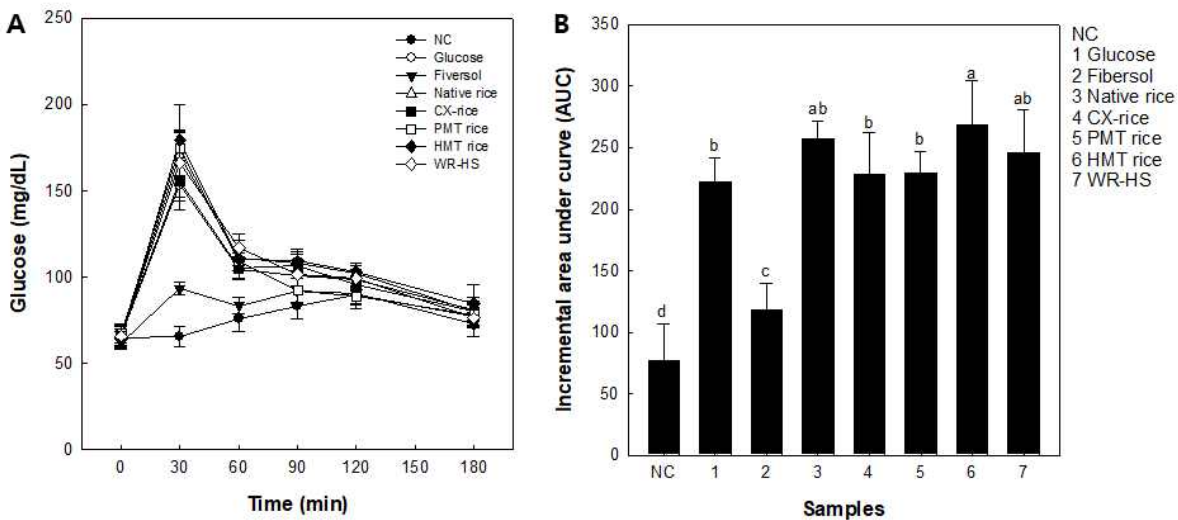


Fig. 4-19. Effects of supplementations of rice starch-based products on serum glucose (A and B) through oral glucose tolerance test (OGTT). Mice were orally fed glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 8 mice in each group. ^{a-d}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other.

(나) 복강내당부하검사 (ipGTT)를 이용한 시료의 혈당 측정 평가

시료군 ② 총 8 종에 대한 복강내당부하검사를 진행하기 위해 건강기능식품 기능성 평가 가이드를 참조하여 실험을 진행하였다. Negative control (NC)로써 saline (PBS)을, glucose를 positive control (PC)로써 사용하였다. Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS를 각 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 복강에 주사하였다. 0 (시료 투여 전), 30, 60, 90, 120 및 180분 후에 안와채혈로 채취하여 혈당을 측정된 결과, Fig. 4-20A에서 보는 바와 같이 30분 후에 Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS 시료 모두 유의적인 차이없이 glucose만큼의 혈당수치를 나타내었으며, Fibersol® 시료만이 NC와 비교할 시 유의적인 차이가 없을 만큼 낮은 혈당수치를 나타냄으로써 OGTT와 유사한 결과를 나타내었다. 또한 각 시간별 혈당 농도를 그래프에서 선으로 나타내고 0-180분 사이에 나타나는 그래프 면적 (incremental area under curve, AUC)을 계산하여 비교한 결과(Fig. 3-20B), 그래프 결과와 유사하게 AUC 값의 결과에서도 Fibersol®이 가장 낮은 혈당수치를 나타내었으며, 5종의 클린라벨 전분시료는 glucose와 유사한 AUC 값을 나타냄으로써 혈당 상승에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

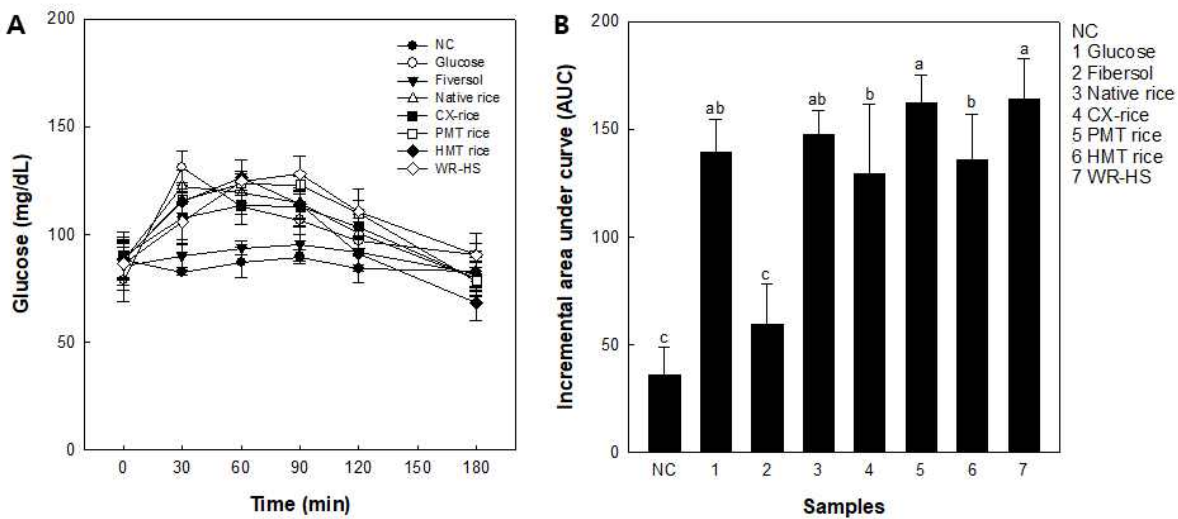


Fig. 4-20. Effects of supplementations of rice starch-based products on serum glucose through intraperitoneal glucose tolerance test (ipGTT). Mice were intraperitoneally injected glucose or samples, and blood samples were collected from the infraorbital vein for 180 minutes. Glucose was measured with a glucometer, and the AUC was calculated using the trapezoidal rule. Values are expressed as the means \pm SD of 8 mice in each group. ^{a-d}Bars or graph points not sharing the same superscript are significantly different ($P < 0.05$) from each other.

(다) 인공위액을 이용한 소화 흡수 평가

Glucose, Fibersol® 및 클린라벨 전분 소재 5종(Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS)의 위액에 의한 소화 흡수 평가를 진행한 결과, Fig. 4-21에서 보는 바와 같이, 포도당은 모든 시간대에서 높은 당 수치를 나타내었으며, Fibersol® 및 클린라벨 전분 소재 5종(Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS)의 모든 시료에서 시간이 지날수록 당 수치가 증가하는 결과를 나타내었지만, 혈당조절에 영향을 미치는 정도의 수준으로 보기에 어려웠다. 따라서 본 결과를 통하여 Fibersol® 및 클린라벨 전분 소재 5종(Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS) 시료는 모두 위액으로는 분해되지 않는다는 것을 확인하였다. 한편 각 실험군들이 시간대별 또는 시간경과에 따라 수치에 있어 큰 편차를 나타내는 것은 앞서 설명한 바와 같이, 강산성 조건하에서 반응 후 중화과정 등이 최종 당함량 측정에 사용되는 glucometer의 반응성에 영향을 미친 때문으로 판단되었다.

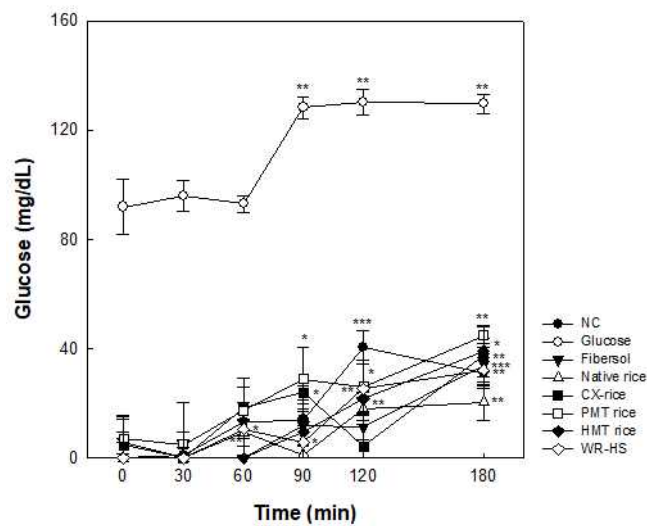


Fig. 4-21. Analysis of the digestion rates of starches-based products by pepsin. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means±SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

(라) 인공장액을 이용한 소화 흡수 평가

Glucose, Fibersol® 및 클린라벨 전분 소재 5종(Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS)의 장액에 의한 소화 흡수를 평가한 결과, Fig. 4-22에서 보는 바와 같이 glucose는 초기 0분에서 측정된 당 수치가 180분까지 유지됨을 나타냈으며, Fibersol®의 경우 기존에 보고된 바와 같이 소장에서 거의 분해되지 않는 것으로 확인되었다. 반면 클린라벨 전분 소재 5종(Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS)은 30분 이내에 급격히 분해되고, 30분부터 180분까지 당 수치가 유지되는 것으로 확인된 반면, CX-rice 시료가 다른 시료에 비해 포도당 분해가 서서히 일어난다는 것을 확인 할 수 있었으며 그 수치는 glucose 대비 약 50%에 준하는 낮은 수준이었다. 이러한 결과는 Native rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS는 glucose와

동일하게 소장에서 대부분이 가수분해되는 것으로 판단되며 CX-rice는 상당부분 가수분해되나 상대적으로 분해율이 낮은 것으로 판단된다. CX- rice 시료의 경우 쌀전분에 과실유래 유기산을 처리하여 multiple esterification을 행한 시료로써 citric acid와 같은 tricarboxylic acid와 쌀전분의 OH group간에 ester 반응에 의해 상호 결합시킨 시료이다. 이는 소장내 각종 α -glucanase 및 glucosidase에 의한 반응성 저하로 낮은 분해율을 보인 것으로 추정된다. 하지만 본 시료는 mouse를 활용한 OGTT실험에서 양성대조군과 유사한 혈당 상승효과를 보인 바 있는데, 이는 CX-rice 시료가 소장에서는 비교적 가수분해가 어려워 포도당외에 다수의 oligo당이 생성되고 이들이 체내 흡수된후 endogenous enzyme에 의해 가수분해된 때문으로 추정되었다. 이러한 예측은 ipGTT 실험에서 복강에 투여된 CX-rice가 native rice와 유사한 혈당 상승을 보인 결과와도 일치한다고 할 수 있다. 한편 Fibersol®의 경우 이전의 실험과 같이 거의 분해가 되지 않는 특성을 보여 주었다. 본 결과를 종합하여 볼 때 Native rice, PMT rice, HMT rice 및 WR-HS는 섭취 후 30분 이내에 소화 흡수되지만, 특히 CX-rice는 다른 시료와 비교하여 체내에서 소화 흡수 정도가 낮음을, Fibersol은 소장에서 거의 분해되지 않음으로써 혈당 상승에 영향을 주지 않다는 것을 확인하는 결과였다.

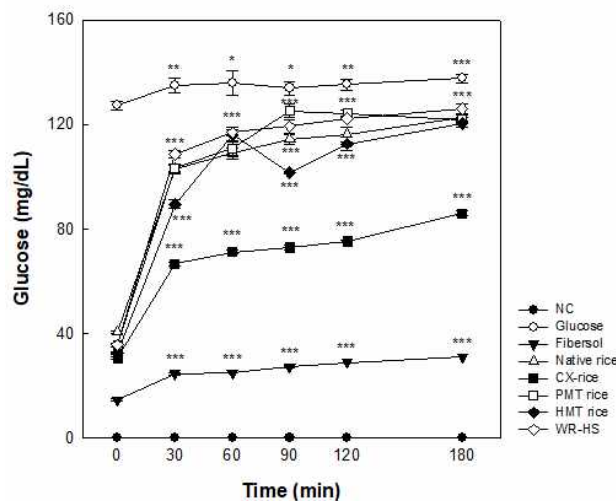


Fig. 4-22. Analysis of the digestion rates of starches-based products by intestinal enzyme. The enzymes were reacted with the substrates for 180 minutes at 37°C, and glucose was measured with a glucometer. Values are expressed as the means±SD of 3 independent experiments performed in triplicates. *P<0.05, **P<0.01, ***P<0.001, compared with the enzyme untreated group.

이상의 결과로부터 각 기관에서 쌀전분을 이용, 조제된 클린라벨 기능성 전분소재 중 β -LDXLA complex가 가장 우수한 소화흡수 저감 기능을 나타냄에 따라, 3차년도에서는 동소재를 대상으로 동물모델을 활용한 지방 분화 및 혈당 조절에 미치는 효과와 지구력 증진 활성 평가하고자 하였다.

다. β -LDXLA complex 식이 섭취에 따른 지방 분화 및 혈당 측정 평가

(1) 식이효율 측정 (Food efficiency ratio, FER)

체중 변화는 식이를 진행하는 5주 동안 주 1회, 같은 요일, 같은 시간대에 무게를 측정하여 나타내었다. 식이 섭취량은 공급량에서 잔량을 감하여 계산하였으며, 식이효율 (FER)은 체중의 총 증가량을 실험 기간 내 총 식이 섭취량을 나누어 1 g당 섭취한 양을 계산하였으며, 계산식은 아래와 같다.

$$\text{FER} = \text{body weight gain (g)} / \text{food intake (g)}$$

그 결과, Table 4-5에서 보는 바와 같이 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 함량이 증가함에 따라 체중은 감소하였으나, 식이 섭취량은 유의적으로 증가하였다. 반면, 음수 섭취량에는 유의적 차이를 보이지 않았다. 따라서 체중증가량을 식이섭취량으로 나누어 식이효율을 계산한 결과, RS0를 섭취한 군 대비 RS100를 섭취한 군에서 식이효율이 크게 감소한 것으로 확인되었다.

Table 4-5. Changes in body weight gain, food intake, water intake and food efficiency ratio (FER) of C57BL/6 fed experimental diets for 5 weeks

| Group | Body weight gain (g) | Food intake (g) | Water intake (mL) | FER (g/lg) |
|-------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|------------|
| RS0 | 5.24 ± 1.45 ^a | 12.20 ± 0.20 ^b | 18.78 ± 2.49 ^{N.S.} | 0.43 |
| RS50 | 3.34 ± 0.86 ^b | 14.88 ± 1.55 ^{ab} | 16.97 ± 0.73 | 0.22 |
| RS100 | 2.54 ± 1.27 ^b | 16.16 ± 1.34 ^a | 17.22 ± 0.35 | 0.16 |

(2) 경구당부하검사 (OGTT)

당부하 검사는 혈액 내 포도당이 세포 내로 유입되는 능력을 측정하기 위한 실험으로, 실험식이 투여 5주 후, 실험동물을 12시간 절식시켜 안와채혈로 먼저 공복 시 혈당을 측정하였다. 이후 glucose를 5% 농도로 조제하고 이를 1 mg/mouse의 용량으로 경구투여하고, 30, 60, 90, 120 및 180분에 시간별로 안와채혈하여 glucometer를 이용하여 혈당을 측정한 결과는 Fig. 4-23와 같다. 공복 혈당수준은 및 시간별 혈당 증가량에 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 확인되었다. 또한 혈당반응면적(AUC)을 계산한 결과 역시 RS0, RS50 및 RS100를 섭취한 군 간에 유의적인 차이를 보이지 않았다. 따라서 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 섭취가 혈당 조절에 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

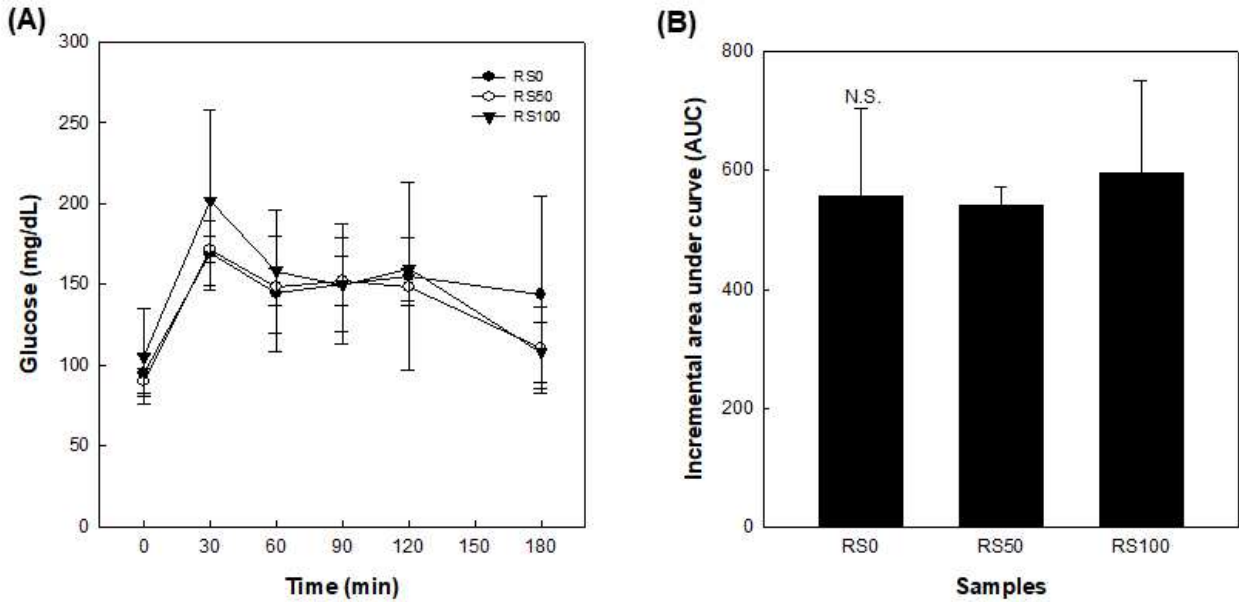


Fig. 4-23. Changes in time-dependent blood glucose of RS0, RS50 and RS100 through oral glucose tolerance test (OGTT) of C57BL/6 fed experimental diets for 5 weeks. N.S; not significantly

(3) 인슐린 저항성 측정

인슐린은 혈당이 높아지면 이를 낮추기 위해 췌장의 β -세포에서 분비되는 호르몬으로, 인슐린 저항성이란 인슐린의 체내 작용이 떨어진 상태를 말한다. 이는 제 2형 당뇨병뿐만 아니라 지질이상과도 밀접한 관련이 있어 인슐린 저항성이 증가하면 혈중 중성지방은 상승하고 HDL-cholesterol은 감소하게 되는데 이를 확인하고자, 실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물 (n=6)을 4시간 절식한 후 안와채혈로 공복 시 혈당을 측정하고 0.075 U/g 농도의 인슐린을 투여한 후 3분 간격으로 30분간 안와채혈하여 glucometer를 이용하여 혈당을 측정하였다. 그 결과 Fig. 4-24에 제시한 바와 같이, RS0를 섭취한 군은 인슐린 투여 후 혈당이 바로 감소되지 않고 6분 이후 감소되기 시작하여 12분에 완전히 감소되었으나, RS50군은 3분 후, RS100군은 인슐린 투여 후 혈당이 바로 감소되는 것으로 확인되었다. 하지만 RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군의 각각의 마우스간 편차가 커서 그룹간 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 또한, RS100을 섭취한 군의 경우, 혈액 내 중성지방이 증가하는 경향을 보였으나, 인슐린 저항성에 측정에서는 RS0를 섭취한 군과 유의적인 차이를 보이지 않아 중성지방의 상승이 인슐린 내성에 의한 것은 아닌 것으로 확인되었다. 따라서 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 섭취는 인슐린 저항성에 영향을 미치지 않는 것으로 추정되었다.

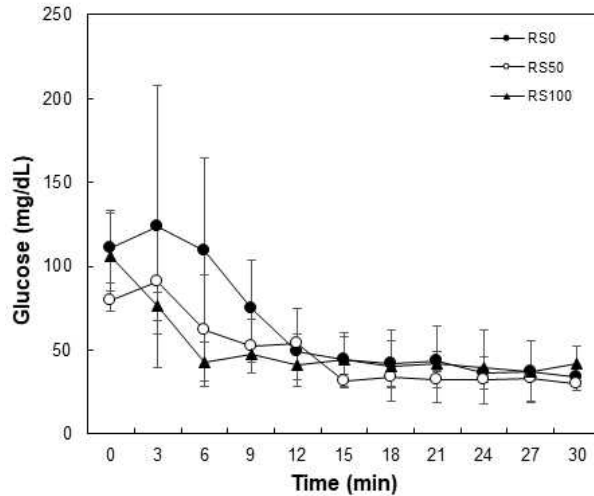


Fig. 4-24. Changes in time-dependent blood glucose of RS0, RS50 and RS100 through insulin tolerance test of C57BL/6 fed experimental diets for 5 weeks.

(4) 실험동물의 간 무게 측정

실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물을 12시간 절식한 후 CO₂로 마취시켜 개복하였으며, 간 조직을 채취하였다. 적출된 간조직은 PBS에 2회 세척, 물기를 제거한 후 무게를 측정하였다. 그 결과 (Table 4-6) RS0 및 RS50를 섭취한 군은 0.99 g RS100을 섭취한 군은 0.93 g으로 시료군 간의 유의적 차이는 확인되지 않았다. 따라서 클린라벨을 적용한 β-LDXLA complex 변성전분의 섭취가 간의 크기에 영향을 미치지 않는 것으로 추정되었다.

Table 4-6. Liver weight after sacrifice of C57BL/6 fed experimental diets for 5 weeks

| Group | Liver weight (g) |
|-------|-----------------------------|
| RS0 | 0.99 ± 0.08 ^{N.S.} |
| RS50 | 0.99 ± 0.10 |
| RS100 | 0.93 ± 0.04 |

(5) 혈청 생화학적 분석

인슐린 저항성이 증가할 때 혈중 중성지방은 상승하고, HDL-cholesterol은 감소되므로 RS0, RS50 및 RS100 시료 섭취군의 혈청 생화학적 변화를 확인하고자 실험식이 투여 5주 후 최종일에 실험동물을 12시간 절식한 후 CO₂로 마취시켜 개복하여 심장으로 부터 혈액을 채혈하여 실온에서 10분, 4°C에서 10분 방치한 후 12,000 rpm에서 2분간 원심분리하여 혈청을 회수하였다. 이후 이를 혈청생화학적 검사의 분석시료로 사용하였다. ALT, AST, TG, TCHO, HDL-cholesterol의 경우 혈청 생화학기로 분석하였으며, LDL-cholesterol의 경우 TCHO-HDL-(TG/5) 식에 의해 계산되었다. 간기능이 저하되면 간세포가 파괴되면서 혈중으로 유출되어 염증을 일으키는 대표적인 효소인 AST와 ALT 농도가 증가하는데, Table 4-7에 제시

된 바와 같이 RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군 모두 유의적 차이가 관찰되지 않았다. 따라서 RS0, RS50 및 RS100의 섭취는 정상적인 간기능을 유지한다는 것으로 해석되었다. 또한 혈액 내 지질 변화를 확인한 결과, TCHO, HDL 및 LDL-cholesterol의 경우, RS0를 섭취한 군보다 RS100을 섭취한 군에서 감소하는 경향을 보였으나 유의적 차이는 관찰되지 않았다. 반면, TG의 경우에는 RS100을 섭취한 군이 RS0를 섭취한 군에 비하여 유의적으로 증가한 것으로 확인되었다. 혈액 내 TG의 증가는 간 조직 내에 지방의 축적으로 이어져 지방간이 유발될 가능성이 있으므로 추후 간 조직 분석이 필요할 것으로 사료되었다.

Table 4-7. Effect of RS0, RS50 and RS100 on serum lipid concentration of C57BL/6 fed experimental diets for 5 weeks

| Group | AST (U/L) | ALT (U/L) | TG (mg/dL) | TCHO (mg/dL) | HDL-C (mg/dL) | LDL-C (U/L) |
|-------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------|
| RS0 | 115.2±38.0 ^{N.S.} | 30.4±6.3 ^{N.S.} | 83.3±8.5 ^b | 135.8±12.8 ^{N.S.} | 106.0±4.9 ^{N.S.} | 13.7±9.7 ^{N.S.} |
| RS50 | 101.5±3.8 | 36.5±6.8 | 96.3±25.0 ^{ab} | 116.8±21.6 | 94.5±11.7 | 7.8±12.7 |
| RS100 | 111.2±35.7 | 31.3±6.0 | 114.6±15.9 ^a | 119.0±19.1 | 94.8±10.7 | 5.5±13.0 |

(6) 간조직 검사

일반적으로 간세포 내에 지방이 축적될 경우에는 간조직 검사에서 간세포 사이에 지방구가 관찰되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 실험 식이를 섭취한 마우스의 병리조직학적 관찰을 위하여 실험 종료 후, 적출한 간 조직의 일부 (약 50 mg)를 10% neutral buffered formalin (NBF) 용액에 24시간 고정된 후, 알코올로 탈수하고, 파라핀에 포매한 후 6 μm로 잘라 hematoxylin & eosin (H&E stain)으로 염색하여 간조직 검사를 광학현미경으로 시행하였다. 그 결과, **Fig. 4-25**에 제시한 바와 같이 RS0을 섭취한 군의 일부 마우스에서는 간세포 사이에 지방의 축적이 다소 관찰되었으나, 클린라벨을 적용한 β-LDXLA complex 변성전분을 함유하는 RS50 및 RS100 군에서는 RS0 대비 간세포 내 지방구의 크기 및 개수가 축적이 감소되었음이 현미경으로 관찰되었다. 따라서 클린라벨을 적용한 β-LDXLA complex 변성전분의 섭취가 간세포 내 지방의 축적 감소에 일부 도움이 될 수 있는 것으로 추정되었다.

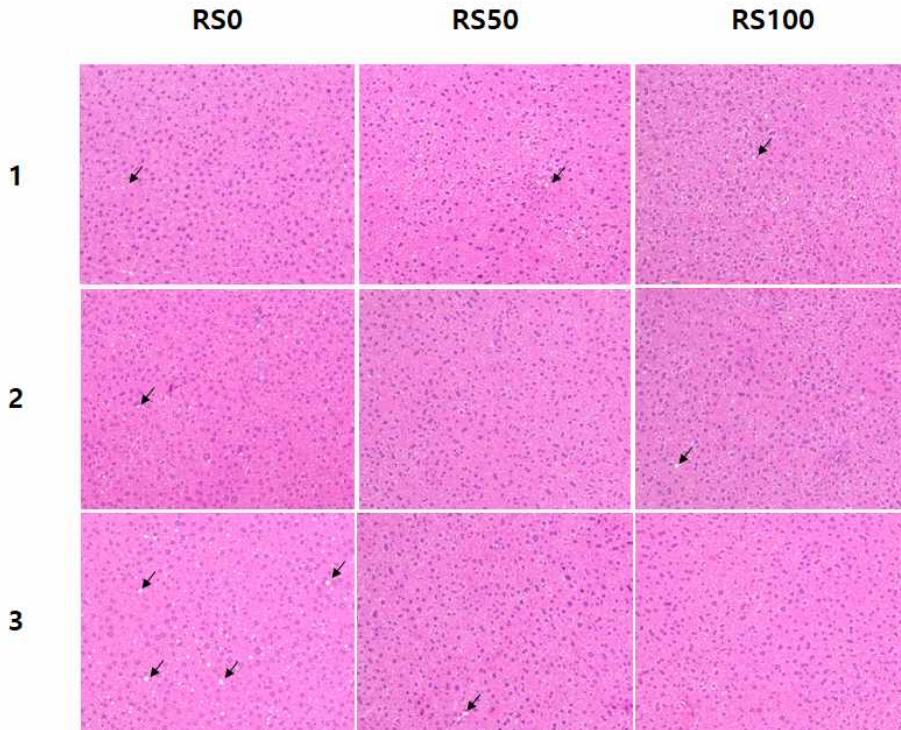


Fig. 4-25. Histopathological features of mouse liver tissues of C57BL/6 fed experimental diets for 5 weeks. Representative hematoxylin and eosin (H&E) stain of liver section (magnification $\times 200$) from normal, sucrose and palatinose.

(7) 지방 분화 및 인슐린 신호전달 관련 바이오 마커 분석

간조직 내 지방산 합성 및 산화에 관련된 인자의 유전자 및 단백질 발현 변화를 qRT-PCR과 western blotting을 통해 확인함으로써 RS0, RS50 및 RS100 군 간의 변화를 비교하고자 하였다. 간조직에 다량의 유리지방산이 증가하게 되면 인슐린 저항성이 발생되고 혈당을 상승시키며, 이에 따라 인슐린 농도가 증가하면 인슐린에 의해 전반적인 지방산 및 cholesterol 합성 및 산화에 연관된 유전자 발현이 증가하게 된다(Fig. 4-26). 본 연구진은 이를 토대로 hepatic lipogenesis와 cholesterol homeostasis 관련 유전자 *FAS*, *Fatty acid synthase*; *PPAR γ* , *Peroxisome proliferator-activated receptor gamma*; *ACC*, *Acetyl-CoA carboxylase*; *CYP7A1*, *Cytochrome P450 7A1*; *SREBP-1*, *Sterol regulatory element binding protein-1*; *HMGCR*, *3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme A reductase*과, glucogenesis 관련 유전자 *GLUT2*, *Glucose transporter 2*, oxidative stress 관련 유전자 *SOD1*, *Superoxide dismutase 1*, 그리고 pro-inflammatory cytokine 유전자 *TNF- α* , *Tumor necrosis factor-alpha*에 대한 유전자 발현량을 분석하였다.

또한, 단백질 발현량을 확인하기 위해 SREBP-1C, FAS, HMGCR, GLUT2 및 insulin receptor (IR) 항체를 이용하여 western blotting을 진행하였다.

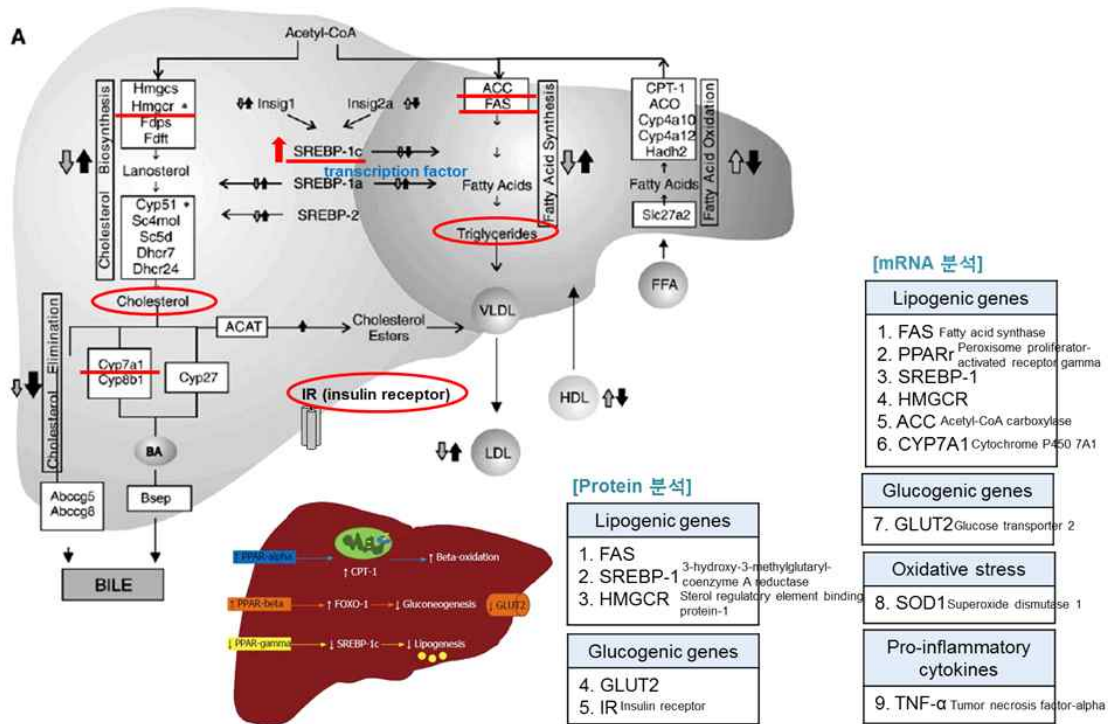


Fig. 4-26. Signaling mechanism for hepatic lipogenesis and cholesterol homeostasis in liver tissues.

(가) 간조직의 지방 대사 관련 유전자 발현 측정

간조직에서 hepatic lipogenesis와 cholesterol homeostasis에 관련된 유전자 발현 변화를 확인하고자 하였다. 이를 위해 간조직 30 mg을 취하여 파쇄한 후 RNA isolation kit (QIAGEN)를 이용하여 total RNA를 분리하여 cDNA synthesis kit 이용, 합성하였다. 이후 SYBR Green를 이용하여 real-time PCR을 수행하여 증폭시킨 유전자의 상대적 발현 정도를 계산하였다.

먼저 cholesterol homeostasis와 관련된 유전자인 HMGCR과 CYP7A1에 대한 mRNA의 발현량을 측정한 결과 (Fig. 4-27), HMGCR과 CYP7A1 모두 RS0 군에서 가장 높았으며 클린라벨을 적용한 resistant starch의 함량이 높아짐에 따라 유의적으로 mRNA의 발현량이 낮아지는 것으로 확인되었다. 이는 rice starch보다 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분이 HMGCR과 CYP7A1의 유전자 발현을 저해함으로써 간세포에서 cholesterol 합성을 감소시켜 지방 분화를 억제하는 것으로 사료되었다.

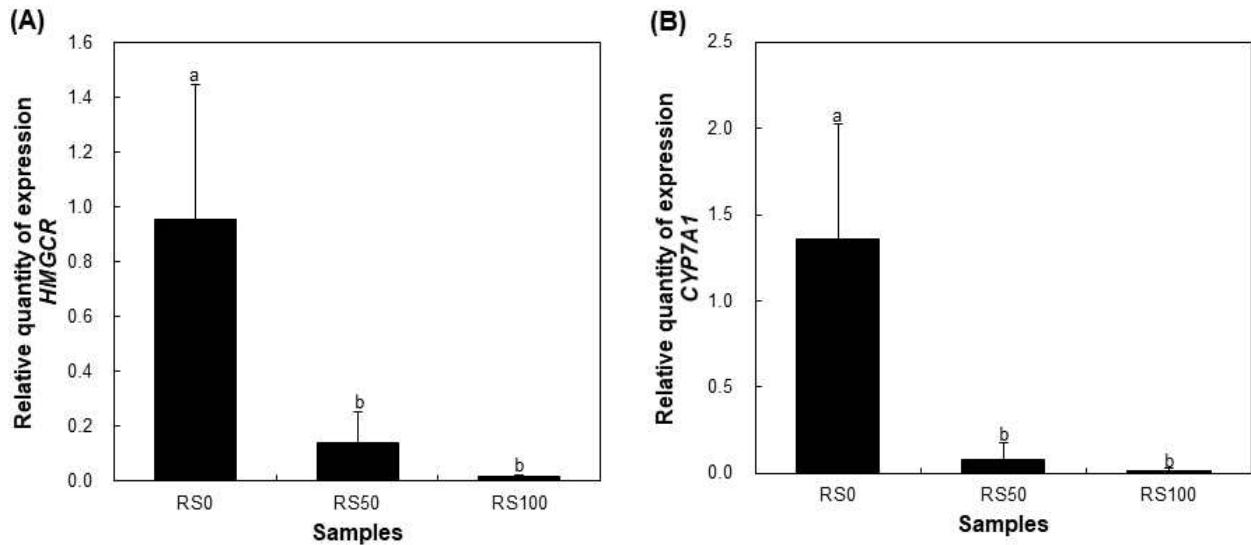


Fig. 4-27. Changes in cholesterol homeostasis genes. Cholesterol homeostasis-related genes, including HMGCR (A) and CYP7A1 (B) mRNA expressions, were analyzed in liver tissues. GAPDH was used as the loading control. HMGCR, 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme; CYP7A1, Cytochrome P450 7A1. Means with different superscript letters (a-b) indicate significant differences at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

Hepatic lipogenesis와 관련된 유전자인 *FAS*, *PPAR* γ , *ACC* 및 *SREBP-1C*의 mRNA 발현량을 분석한 결과, **Fig. 4-28**에서 보는 바와 같이 *ACC*, *SREBP-1C* 및 *PPAR* γ 의 경우(**Fig. 4-28(A)**, **(C)**, **(D)**), RS0군 대비 RS50 및 RS100 군에서 유의적인 차이로 발현량이 감소하였다. 또한, *FAS*의 경우에는(**Fig. 3-28(B)**) RS0군 대비 RS50 및 RS100 군에서 발현량이 감소하였으나, 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 위의 결과를 종합해 볼 때, cholesterol homeostasis와 관련된 유전자인 HMGCR과 CYP7A1, hepatic lipogenesis와 관련된 유전자인 *FAS*과 *PPAR* γ 를 감소시킴으로써 cholesterol과 triglyceride의 생성을 억제하고 지질 항상성을 조절하여 인슐린 작용을 증가시킬 것이라고 사료되었다.

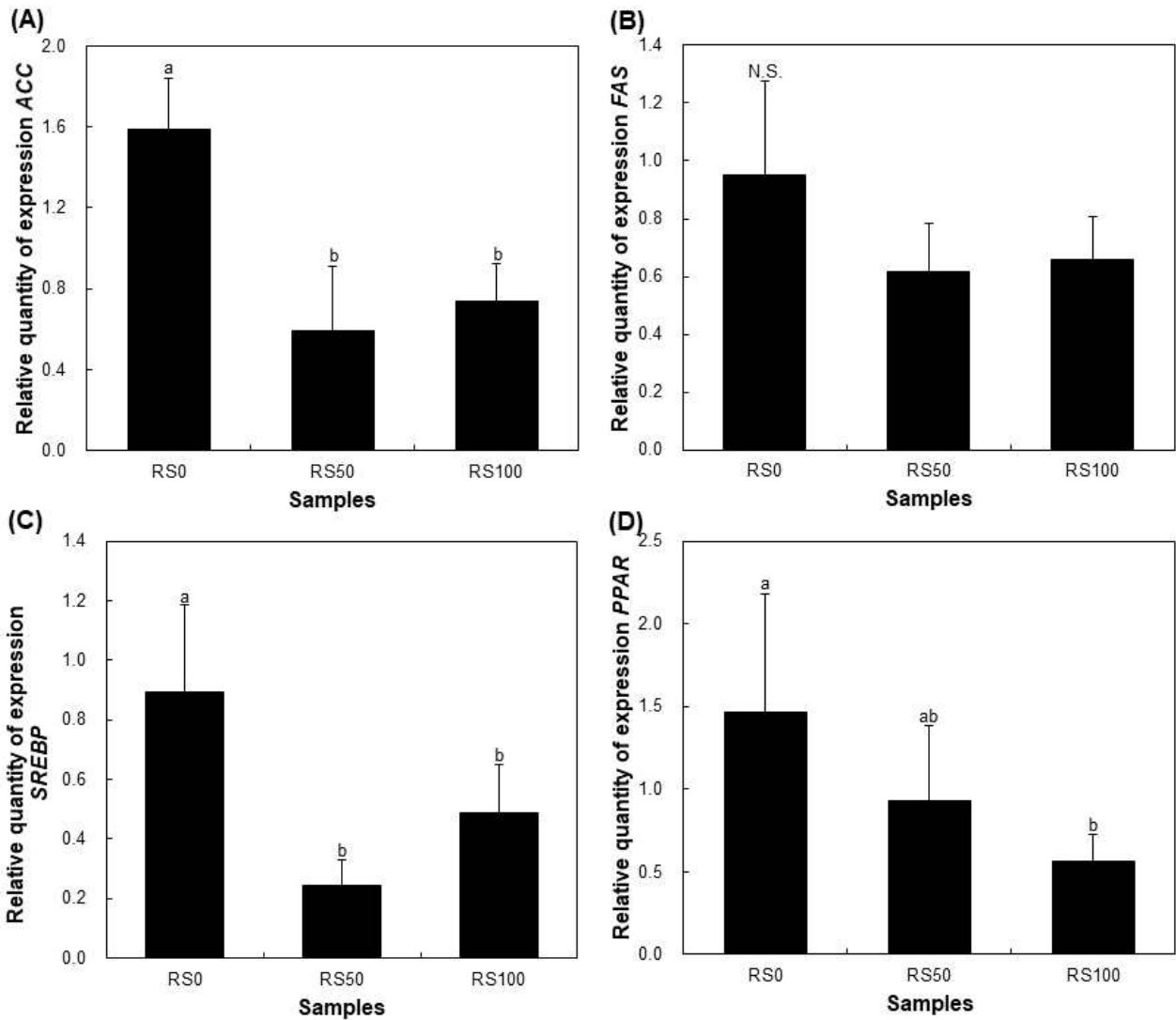


Fig. 4-28. Changes in hepatic lipogenesis genes. Lipogenesis-related genes, including *FAS* (A), *PPAR* γ (B), *ACC* (C) and *SREBP-1* (D) mRNA expressions, were analyzed in liver tissues. GAPDH was used as the loading control. *FAS*, Fatty acid synthase; *PPARr*, Peroxisome proliferator-activated receptor gamma; *ACC*, Acetyl-CoA carboxylase; *SREBP-1*, Sterol regulatory element binding protein-1. Means with different superscript letters (a-b) indicate significant differences at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

반면, 포도당 흡수에 관여하는 *GLUT2*, pro-inflammation 관련 유전자 *TNF- α* 및 oxidative stress 관련 유전자 *SOD1*의 mRNA를 확인한 결과 (Fig. 4-29), *GLUT2*의 mRNA ((Fig. 4-29(A)) RS0, RS50 및 RS100군 모두 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 그러나 *TNF- α* 의 mRNA의 경우(Fig. 4-29(B)), RS0를 섭취한 군 대비 RS50 및 RS100를 섭취한 군에서 유의적으로 낮은 발현량을 보였으며, *SOD1*의 mRNA (Fig. 4-29(C))는 RS0를 섭취한 군 대비 RS50를 섭취한 군에서 발현량이 감소하였지만, RS100를 섭취한 군에서 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

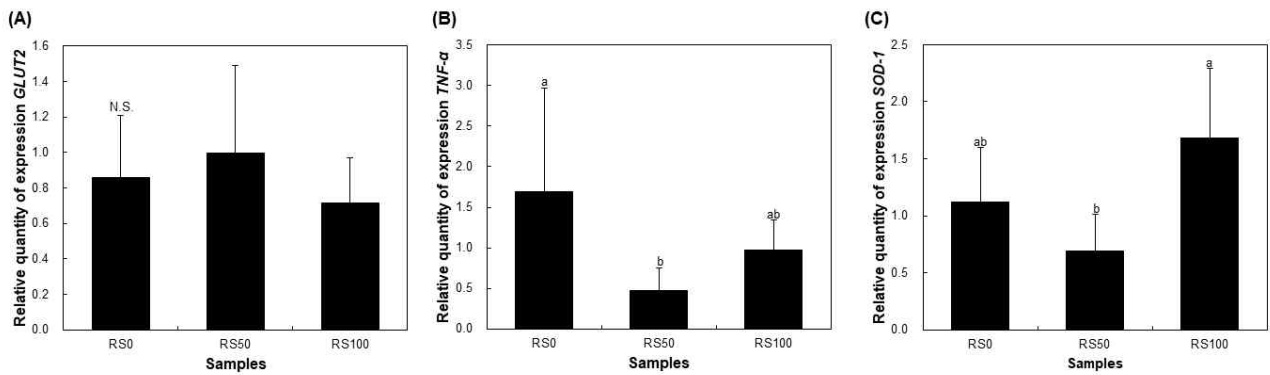


Fig. 4-29. Changes in glucogenic gene (*GLUT2* (A)), pro-inflammatory cytokine (*TNF- α* (B)) and hepatic oxidative-stress-related enzyme (*SOD1* (C)). GAPDH was used as the loading control. *GLUT2*, Glucose transporter 2; *TNF- α* , Tumor necrosis factor- α ; *SOD1*, Superoxide dismutase 1. Means with different superscript letters (a-b) indicate significant differences at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test. N.S.; not significantly

위의 결과를 종합해 보면 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분을 섭취한 RS50 및 RS100 두 시료군 모두 RS0 군 대비 *HMGCR*, *CYP7A1*, *ACC*, *SREBP-1C*, *PPAR γ* 및 *TNF- α* 에서 유의적인 감소를 보였다. 이는 간세포에서 일어나는 cholesterol homeostasis와 hepatic lipogenesis 관련 유전자의 mRNA 발현을 감소시켜 지방 합성 및 분화와 인슐린 저항성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 반면, oxidative stress 관련 유전자 *SOD1*의 발현량이 유의적으로 증가되어 활성산소의 효과적 억제 가능성을 확인할 수 있었다. 따라서 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 섭취는 cholesterol homeostasis와 hepatic lipogenesis의 활성을 낮춰 당/지질 대사에 긍정적인 효과를 나타낼 것으로 사료되었다.

(나) 간조직의 지방 대사 관련 단백질 분석

간조직에서 hepatic lipogenesis와 cholesterol homeostasis에 관련된 단백질 발현 정도를 확인하고자 western blotting을 진행하였다. 이를 위해 간조직 50 mg을 취하여 파쇄한 후 Ripa-buffer (Milipore)를 이용하여 단백질을 분리하고 BCA assay kit (Thermo)로 제조사 지침에 따라 단백질 양을 측정하였다. 단백질 양에 맞춰 sample buffer를 3:1 비율로 혼합하여 시료를 제조하였다. 제조된 시료로 전기영동 및 transfer를 거쳐 5% skim milk를 이용하여 blocking 하고 1차 및 2차 항체를 각각의 비율로 희석하여 enhanced chemiluminescence (ECL)과 반응시켜 X-ray film으로 원하는 단백질의 발현량을 확인하였다. 그 결과, **Fig. 4-30**에서 보는 바와 같이 cholesterol 합성에 관여하는 *HMGCR*의 경우에는 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 함량이 증가함에 따라 단백질 발현량이 감소하는 것으로 나타났으며, IR은 큰 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었다. Triglyceride 합성에 관여하는 *FAS*와 transcription factor인 *SREBP-1C*의 경우 RS100 군에서 단백질 발현량이 감소하는 것을 확인하였다. 또한, *HMGCR*, *FAS*, *SREBP-1C* 및 *GLUT2* 결과는 qRT-PCR 결과와 일치하는 것으로 나타났다.

위의 결과를 종합해 보면, *SREBP-1C*, *HMGCR* 및 *FAS*에서 RS0군보다 RS100 군에서 단백질 발현량이 감소하는 것으로 보아 mRNA 결과와 동일하게 간세포에서 일어나는 cholesterol

homeostasis와 hepatic lipogenesis 관련 유전자의 단백질 발현을 감소시켜 지방 합성 및 분화와 인슐린 저항성에 악 영향을 미치지 않는 것으로 최종 확인되었다.

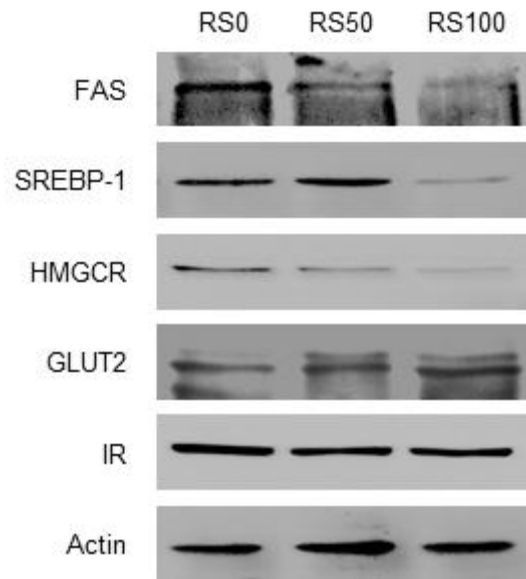


Fig. 4-30. Protein levels of hepatic lipogenesis (SREBP-1C, FAS), cholesterol homeostasis (HMGCR), glucogenesis (GLUT2) and insulin receptor (IR). ACTIN was used as the loading control. SREBP-1, Sterol regulatory element binding protein-1; HMGCR, 3-hydroxy-3-methylglutaryl-coenzyme A reductase; FAS, Fatty acid synthase; GLUT2, Glucose transporter 2; IR, Insulin receptor.

나. β -LDXLA complex 식이 섭취에 따른 지구력 평가

(1) 체중 변화 및 식이효율 평가

체중 변화는 실험 식이를 공급하는 6주 동안 주 1회, 같은 요일, 같은 시간대에 무게를 측정하여 나타내었다. 식이 섭취량은 공급량에서 잔량을 감하여 계산하였으며, 이를 체중증가량이 같은 기간 내 식이 섭취량으로 나누어 1 g당 섭취한 양으로 계산하는 식이 효율(FER)로 나타내었다. 계산식은 아래와 같다.

$$\text{FER} = \text{body weight gain (g)} / \text{food intake (g)}$$

그 결과, **Table 4-8**에서 보는 바와 같이 6주간의 식이 섭취량은 RS0 군보다 RS50 군과 RS100 군에서 소폭 증가하는 것으로 관찰되었으나, 체중은 오히려 RS100 군에서 normal control (RS0)군 대비 유의적으로 감소하는 것으로 나타났다. 본 결과를 식이 효율(FER)로 나타낸 결과, 식이 효율은 RS100 군이 가장 낮았으며, RS0 군과 RS50 군에서는 식이 효율이 동일한 것으로 확인되었다.

Table 4-8. Changes in body weight gain and food intake of Balb/c fed experimental diets for 6 weeks

| Group | Body weight gain (g) | Food intake (g) | Water intake (mL) | FER (g/lg) |
|-------|--------------------------|-----------------|-------------------|------------|
| RS0 | 3.25 ± 1.14 ^a | 16.20 | 11.83 | 0.20 |
| RS50 | 3.50 ± 0.58 ^a | 17.14 | 18.44 | 0.20 |
| RS100 | 2.30 ± 0.98 ^b | 16.73 | 16.31 | 0.14 |

(2) 장기 무게 변화

실험식이 투여 6주 후 최종일에 실험동물(n=10)을 12시간 절식하여 희생 후 개복하여 심장, 간, 비장 및 신장을 적출하였다. 적출된 장기 조직은 PBS에 세척한 후, 물기를 제거하여 무게를 측정하였다. 각 장기 조직의 무게를 측정한 결과(Table 3-9), 심장의 무게는 RS0 군 대비 각 시료군에서 유의적으로 증가하는 경향을 보여주었으며, 간, 신장 및 비장의 무게는 RS0 군 대비 모든 시료군에서 유의적으로 감소하는 경향을 보여주었으나, 그 감소량은 실험식이 섭취 및 수영 스트레스에 따른 독성이라고 평가하기에는 미미한 수준이었다.

Table 4-9. Organ weight in Balb/c mice treated with RS0, RS50 and RS100 for 6 weeks.

| Group | Organ weight (mg) | | | |
|-------|-----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|
| | Liver weight | Spleen weight | Heart weight | Kidney weight |
| RS0 | 942 ± 70 ^a | 70 ± 7 ^{ab} | 126 ± 13 ^b | 316 ± 24 ^a |
| RS50 | 955 ± 35 ^a | 78 ± 5 ^a | 137 ± 17 ^{ab} | 318 ± 18 ^a |
| RS100 | 823 ± 99 ^b | 69 ± 6 ^b | 142 ± 12 ^a | 288 ± 11 ^b |

(3) 수영 지속시간 측정

2차년도 연구에서 경구당부하검사(OGTT)를 평가한 결과(Fig. 4-14 및 Fig. 4-15), β-LDXLA complex (resistant starch)의 AUC 값이 Fibersol에 준하는 낮은 혈당 수치를 보여 주었다. 따라서 본 연구에서는 β-LDXLA complex 섭취시 낮은 분해 속도로 인하여 운동시 지속적으로 당질을 보급할 수 있는 에너지원이라 사료되어 β-LDXLA complex 저항전분에 대한 에너지 보급능력을 확인하기 위해 지구력 평가에 많이 이용되고 있는 swimming pool test를 실시하였다.

Swimming pool test는 Fig. 4-31에 나타난 바와 같이 90 × 45 × 45 cm의 투명한 아크릴 플라스틱 pool을 사용하였으며, swimming pool에는 증류수를 35 cm까지 채우고 온도는 29℃, 유량은 8 L/min으로 유지하였다. 최고 수영시간은 실험동물이 수면 아래로 가라앉고 8 초 동안 떠오르지 못하는 시점까지의 시간을 기록하였다. 수영은 일주일에 한 번씩 매주 일정한 요일 및 시간에 측정하였다.

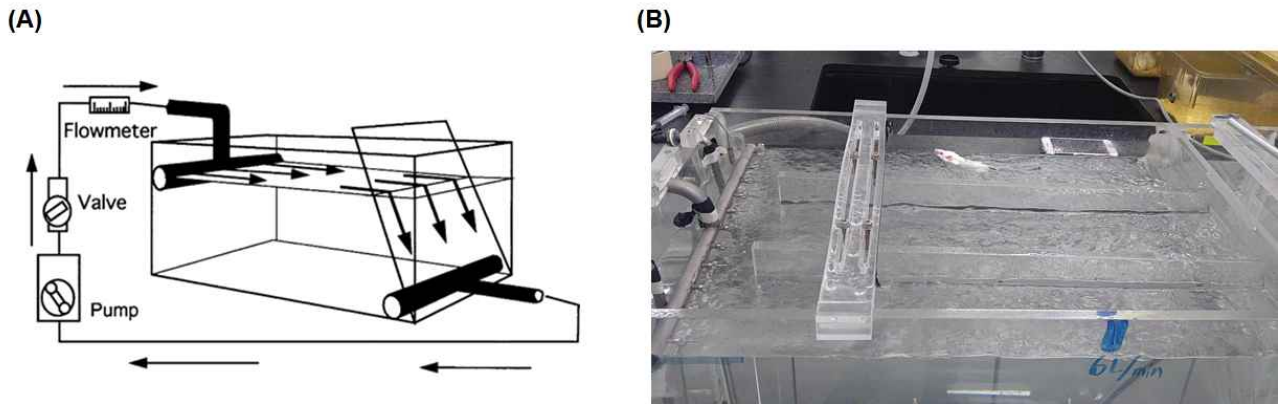


Fig. 4-31. Schematic drawing of the forced swimming pool

실험식이 섭취에 따른 수영 지속시간을 측정한 결과(Fig. 4-32), 강제 수영을 처음 시작한 0 주부터 강제 수영이 종료되는 3주차까지 각 실험군의 유의적 차이는 나타나지 않았다, 위 결과로부터 본 연구진은 기존의 쌀 전분과 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 경우 큰 차이가 없는 것으로 확인되었고, 지구력에도 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

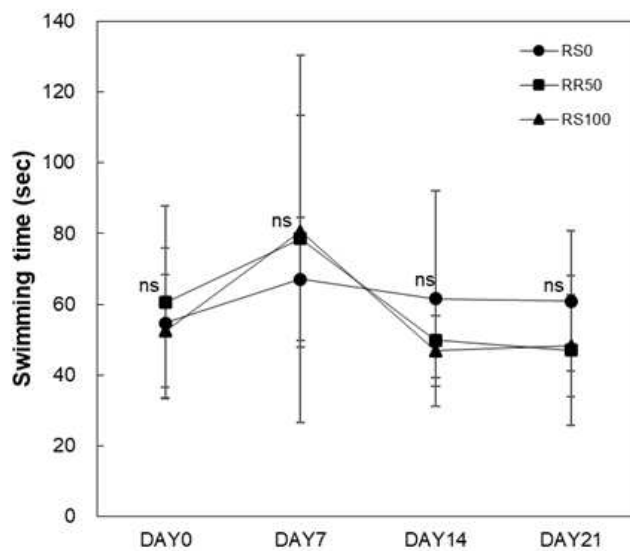


Fig. 4-32. Effects of experimental diets with RS0, RS50 and RS100 on endurance capacity for swimming. ns; not significantly

(4) 수영 전/후 혈액 내 에너지원 평가

실험식이 투여 6주 후 최종일에 실험동물(n=10)을 12시간 절식하였으며 swimming pool test 전/후 혈당을 측정하기 위하여 혈액 내 에너지원의 변화를 혈당측정기 및 젓산측정기를 이용하여 측정하였다(Fig. 4-33).

운동 전/후의 혈당 변화를 확인한 결과(Fig. 3-33(A)), RS가 포함된 RS50 군과 RS100 군에서 유의적인 차이 없이 가장 낮은 수준의 변화를 보였으며, RS가 포함되지 않은 RS0 군에서는 수

영 후 오히려 혈당이 증가된 것으로 확인되었다. 따라서 운동 전/후 혈당은 운동 전보다 운동 후의 혈당이 줄어드는 것이 탈진으로 인한 혈중 포도당 고갈로 해석이 가능하므로 RS50 군과 RS100 군은 운동 후 혈중 포도당을 소모하여 혈당을 감소하는 것으로 확인되었다(Åstrand, P. O. et al., 1963; Hargreaves, M et al., 1984).

운동하는 동안 무산소성 대사 정도를 측정하는 지표로써 탈진 정도를 나타내는 혈중 lactate 함량의 변화를 측정한 결과(Fig. 3-33(B)), 혈중 lactate 농도 변화는 RS50 군에서 유의적으로 가장 낮은 수준을 보여주었다.

위 결과를 종합하여 볼 때, RS를 섭취한 후 운동을 할 경우, 혈중 glucose 함량의 변화를 줄일 수 있으며, 특히 RS50 군에서는 lactate 생성도 동시에 낮춰 운동 후 피로 및 탈진을 감소시키는 것으로 확인되었다.

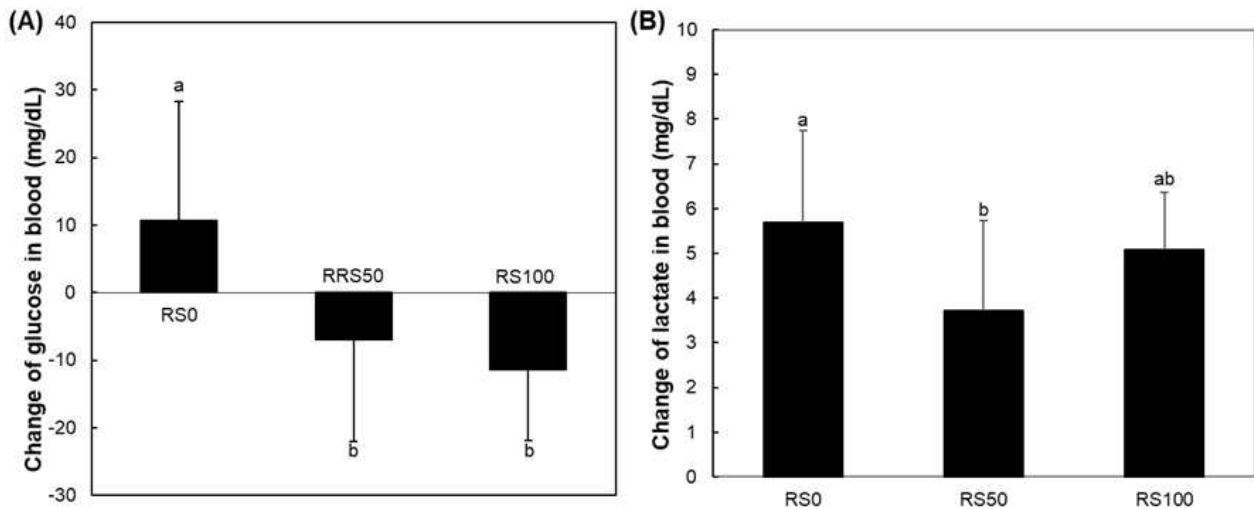


Fig. 4-33. Effects of experimental diets with RS0, RS50 and RS100 on the change of blood glucose (A) and lactate (B) in Balb/c mice. Means with different superscript letters (a-b) indicate significant differences at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

(5) 혈청 지표 성분 분석

실험식이 투여 6주 후 최종일에 실험동물(n=10)을 12시간 절식하고 최대수영시간의 70% 수영시간을 측정한 후 CO₂로 마취시켜 개복하여 심장에서부터 혈액을 채혈하였다. 채혈한 혈액은 혈청을 분리하기 위해 실온에서 10분, 4°C에서 10분 방치한 후 12,000 rpm에서 2분간 원심 분리하였다. 분리된 혈청은 에너지 대사와 관련이 있는 것으로 보고되어진 Creatine (CRE), Creatine kinase (CPK), Inorganic phosphate (IP), Lactate dehydrogenase (LDH), Blood urea nitrogen (BUN), Ammonia (NH₃), Aspartate aminotransferase (AST), Alanine aminotransferase (ALT)를 생화학분석기를 통하여 분석하였다(Table 4-10).

에너지 고갈의 마지막 단계인 단백질이 분해될 때 생성되는 단백질 및 아미노산의 대사산물 BUN 및 NH₃를 측정한 결과, 두 대사산물 모두 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

운동수행 시 ATP의 인산기가 탈 인산화 되면서 에너지가 생성되는 기전 중 혈중 IP의 농도

는 증가하게 되며, IP의 증가는 근육의 액틴과 마이오신의 가교결합을 약화시켜 근육의 힘이 저하된다고 보고되어 있다. 본 실험에서 실험식이 섭취 후 최대 수영시간을 측정한 다음 실험 동물의 혈중 IP의 농도를 측정한 결과 RS0 대비 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

일반적으로 CPK 및 LDH는 주로 근육과 간에 분포되어 있으며, 혈액 내에는 낮은 농도로 함유되어 있다. 하지만 격렬한 운동으로 인한 근 조직이 손상될 경우, 혈중 CPK 및 LDH의 함량이 증가되는 것으로 보고되고 있어 근 조직 손상의 지표로 사용되고 있다(Wilmore, J. H. et al., 1994). 본 연구에서 CPK 및 LDH의 농도를 측정한 결과, RS0 대비 유의적인 차이가 없는 것으로 확인되었다.

AST, ALT와 같은 amino-transferase는 amino기의 교환을 촉매하는 효소로 특히 ALT는 장기 간의 격렬한 운동 시에 glutamate의 amino acid를 pyruvate로 전이시키는 반응을 촉진시켜 단백질이 에너지로 사용될 수 있도록 작용한다고 알려져 있다(Wilmore, H. J., 1973).

본 연구에서 AST 및 ALT를 측정한 결과, AST의 경우 RS100에서 유의적으로 증가하였으나, ALT에서는 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 위 결과를 종합해 보면 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 경우 단백질 분해, 에너지원 증가 및 근 조직의 손상에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

(6) 간 조직에서의 활성산소 대사

카르보닐 화합물의 일종이자 산화 스트레스의 생체지표 인자의 하나로 알려진 malondialdehyde (MDA)는 격렬한 운동 시 활성산소의 작용에 의해 발생하는 세포 손상 부산물로서 활성산소 증가로 인한 세포막의 손상시 혈청으로 유출이 증가된다고 알려져 있으며, 활성산소에 의해 세포막에서 생성되는 과산화지질은 세포막을 비 특이적으로 공격하고 노화색소의 축적과 최종적으로는 세포 사멸을 초래하게 된다. 이러한 일련의 과정에서 발생하는 부산물인 과산화지질은 MDA 측정을 통해 그 정도를 확인할 수 있다.

본 연구에서 간 조직 내의 MDA 함량을 측정한 결과(Fig 4-34(A)), 과산화지질의 생성물인 MDA는 RS50과 RS100 군에서 RS0 대비 MDA 함량이 감소되는 것으로 나타났으나, 유의적인 차이를 보이지는 않았다.

활성산소의 생성은 노화, 질병, 스트레스, 흡연, 음주, 자외선 등에 의해 증가되는 것으로 알려져 있으나, 다량의 산소를 요구하는 운동에 의해서도 직접적인 영향을 받는다고 보고되고 있다. 즉, 격렬한 운동 중에는 인체 내에서 대량의 산소 소비와 일시적인 허혈, 재환류 현상 등에 의해 증가된 활성산소는 세포의 변형과 손상을 야기한다.

본 연구에서 활성산소 H_2O_2 및 항산화제 GSH의 함량을 측정한 결과(Fig. 3-34(B), (C)), H_2O_2 는 유의적인 차이를 나타내지 않았으나, GSH 경우에는 RS100 군에서 유의적으로 낮은 함량을 나타낸 것으로 확인되었다.

위 결과를 종합해 볼 때, 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분을 함유한 식이를 섭취하였을 경우 조직 세포의 사멸을 초래하는 것으로 알려진 과산화지질 생성물 MDA 및 활성산소 H_2O_2 의 함량의 경우 기존 쌀전분과 큰 차이가 없는 것으로 확인되었으며, 오히려 GSH는 감소시켜 항산화제의 활성에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

Table 4-10. Effects of experimental diets with RS0, RS50 and RS100 on CPK, LDH, AST, ALT, IP, BUN, CRE and NH3 in serum.

| Group | CPK (U/L) | LDH (U/L) | GOT(AST) (U/L) | GPT(ALT) (U/L) | IP (mg/dL) | BUN (mg/dL) | CRE (mg/dL) | NH3 (mg/dL) |
|-------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| RS0 | 378.0±164.9 ^{N.S.} | 2609.3±639.7 ^{N.S.} | 243.9±62.8 ^b | 52.25±8.51 ^b | 10.99±1.85 ^{ab} | 14.57±1.50 ^{N.S.} | 0.19±0.04 ^a | 330.0±101.2 ^{N.S.} |
| RS50 | 378.9±77.8 | 2080.0±633.1 | 288.4±47.2 ^{ab} | 61.44±10.11 ^a | 11.83±1.70 ^a | 13.53±1.60 | 0.16±0.02 ^b | 331.5±92.5 |
| RS100 | 347.6±124.2 | 2502.9±410.0 | 343.3±33.4 ^a | 58.71±4.46 ^{ab} | 9.97±0.73 ^b | 14.58±1.82 | 0.16±0.02 ^b | 303.5±50.4 |

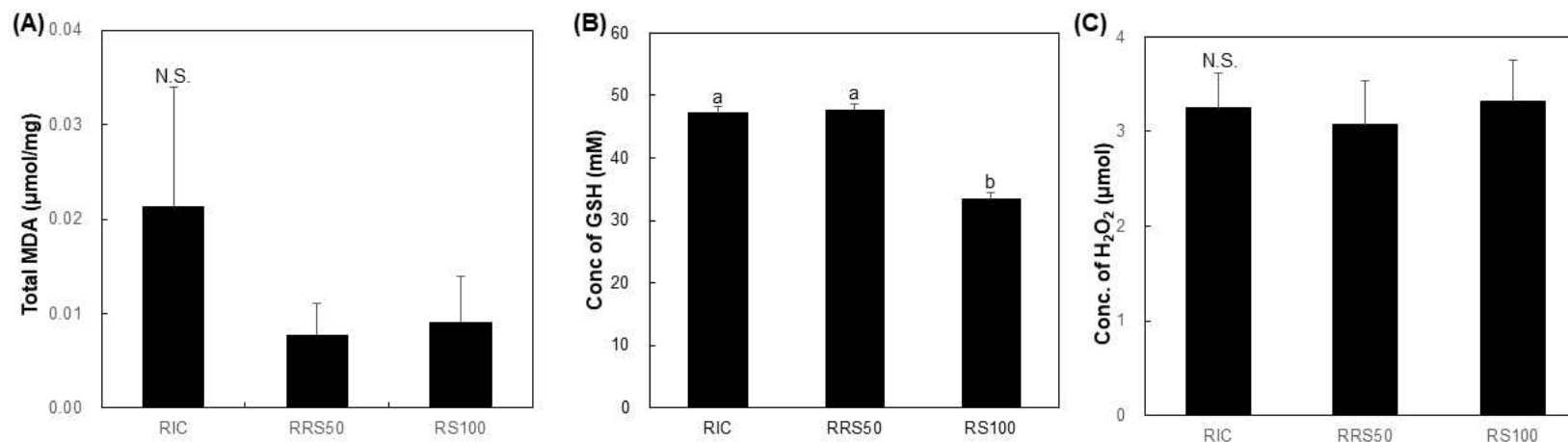


Fig. 4-34. Effects of experimental diets with RS0, RS50 and RS100 on MDA (A), GSH (B) and H₂O₂ (C) in liver. Means with different superscript letters (a-b) indicate significant differences at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test. N.S; not significantly

(7) 근육 내에서의 glycogen 및 ATP 함량 평가

실험식이 투여 6주 후 최종일에 실험동물(n=10)을 12시간 절식하고 최대 수영시간을 측정한 후 CO₂로 마취시켜 개복하여 간을 적출하고, 각 실험군의 간 조직을 채취하여 glycogen 및 ATP 변화량을 측정하였다.

포도당은 글리코젠 형태로 간과 근육에 저장되며, 일차적 에너지원으로 동원되는 것으로 알려져 있다. 따라서 체내 글리코젠 저장량의 증가는 운동 중 에너지원 동원시 야기될 수 있는 체단백의 분해와 같은 부정적인 요인을 지연시킬 수 있다(Berning, J. R., 1996). 본 실험에서는 간 조직에 생성된 glycogen의 함량을 측정하기 위해 Anthrone법을 이용하여 실험을 진행한 결과, Fig. 4-35(A)에서 보는 바와 같이 RS0 군보다 RS50과 RS100 군에서 유의적으로 glycogen의 함량이 증가된 것을 확인할 수 있었다.

운동을 수행할 시 근수축에는 ATP의 분해로 발생하는 에너지를 이용하는데 근운동 후에 피로를 느끼게 되는 것은 근육이 오랫동안 강력한 수축을 지속한 결과, 근육에서는 많은 ATP가 소모되어 그에 따른 ATP의 분해 산물과 또 다른 ATP를 생산하기 위한 대사 과정에서 생겨나는 부산물의 축적이 원인이 된다(Song, 2015). 일반적으로 운동에 필요한 ATP는 간과 근육에 저장되므로 본 실험에서는 간 조직에 생성된 ATP의 양을 측정하였다. Fig. 4-35(B)에 제시된 바와 같이 간 조직 내에 생성된 ATP의 함량은 RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 모든 군에서 유의적인 차이를 보이지 않았다. 따라서 기존의 쌀전분과 비교했을 시 클린라벨을 적용한 β -LDXLA complex 변성전분의 경우 ATP 함량을 증가시키진 않았지만, 오히려 glycogen의 함량을 증가시켜줌으로써 운동 중 지속적으로 에너지가 공급되어 운동 후 피로를 감소시킬 수 있을 것이라 사료된다.

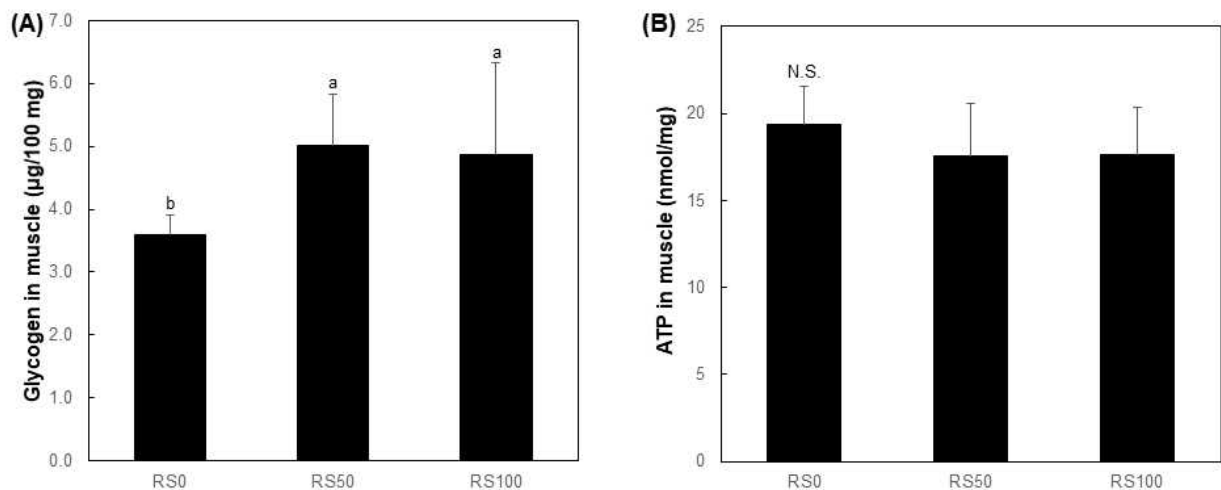


Fig. 4-35. Effects of experimental diets with RS0, RS50 and RS100 on ATP in liver. Means with different superscript letters (a-b) indicate significant differences at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test. N.S.; not significantly.

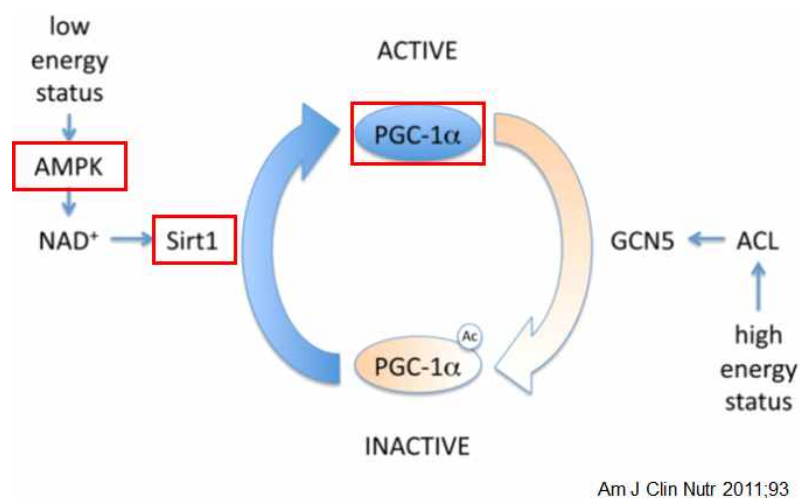
(8) 근육 조직에서의 미토콘드리아 대사 평가

근육 세포 안의 미토콘드리아는 신체활동에 필요한 에너지인 ATP를 생산 및 공급하는 세포 소기관으로 미토콘드리아 생합성을 통한 수와 밀도의 증가는 ATP의 생산을 높여 운동수행능력을 향상시킨다고 보고되고 있다.

운동은 AMPK-activated protein kinase (AMPK)와 Sirtuin 1 (Sirt-1)을 근육에서 활성화시켜 미토콘드리아 생합성에 관여하는 주요 단백질 peroxisome proliferator-activated receptor-gamma coactivator 1 alpha (PGC-1 α)의 활성을 조절한다(Ha and Lee, 2010). 이때, AMPK는 PGC-1 α 를 인산화시키고, Sirt-1은 인산화된 PGC-1 α 에 있는 acetyl기를 제거하여 이의 역할을 촉진시킨다(Fig 4-36).

이후, PGC-1 α 는 전사인자 nuclear respiratory factor-1 (NRF1)과 함께 mitochondrial transcription factor A (TFAM)의 발현을 촉진하여 미토콘드리아 생합성에 가장 밀접한 미토콘드리아 DNA (mitochondrial DNA, mtDNA)의 전사(transcription) 및 복제(replication)를 증가시킨다고 알려져 있다(Su-Ryun Jung, Ki-Jin Kim, Jin-Ho Koh, 2015).

따라서 이러한 인자들이 활성화되었다면 미토콘드리아 생합성 촉진을 통한 운동수행능력이 증가되었다고 할 수 있다.



Am J Clin Nutr 2011;93

Fig. 4-36. The convergent actions of AMPK and Sirt-1 on PGC-1 α

실험식을 섭취한 실험동물의 미토콘드리아 생합성에 관한 유전자 PGC-1 α 과 AMPK의 mRNA의 발현양을 확인한 결과(Fig. 4-37(A), (C)), RS0, RS50 및 RS100 군 모두 유의적 차이를 나타내지 않았지만 RS0 군 대비 RS100을 섭취한 군에서 Sirt-1의 발현양이 유의적으로 증가하였다(Fig. 4-37(B)).

위 결과로부터 본 연구진은 RS100을 섭취한 군에서 Sirt-1의 발현양이 증가한 것으로 보아 ATP 생산이 증가할 것이라고 추측되었으나, 미토콘드리아 생합성에 관여하는 또다른 인자인 AMPK나 PGC-1 α 는 증가하는 양상이 나타나지 않았으므로 미토콘드리아 생합성을 촉진하여 ATP의 발생을 증가시킨다고 결론이 내리기 어려웠다. 이는 앞서 Fig. 4-35(B)에서 나타난 바와 같이 근육에서 측정된 ATP 생산량에 대해서도 RS0 군 대비 동일한 수준을 나타내었으므로 RS100을 섭취한 군이 ATP 생산량을 증가시킨다고 보기는 어려운 것으로 결론지었다.

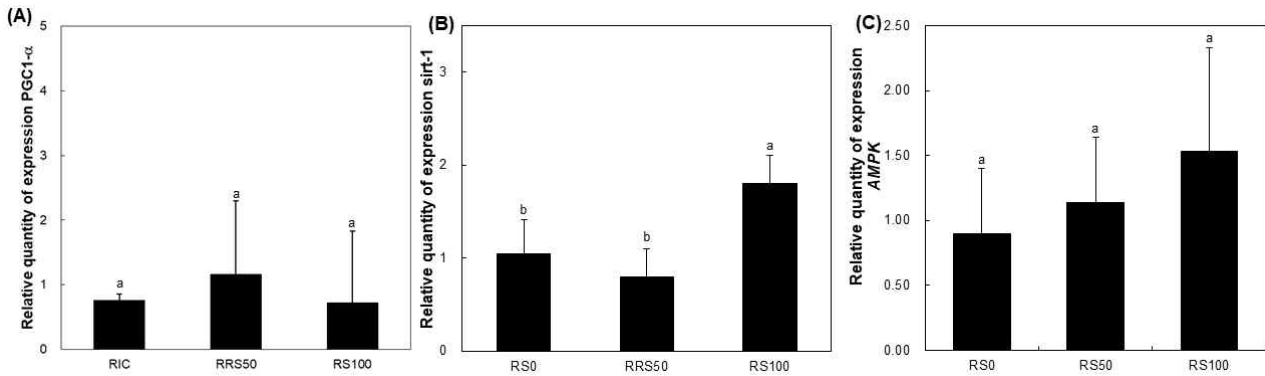


Fig. 4-37. Effects of experimental diets with RSO, RS50 and RS100 on mitochondrial biogenesis in muscle. Means with different superscript letters (a-b) indicate significant differences at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

4. 요약 및 결론

가. 본 연구를 진행하기 위해 시료 ① 옥수수 결정 포도당, 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린, 옥수수 말토덱스트린 총 6종과 시료 ② 포도당, 알로스, Fibersol, 쌀전분, 옥수수 전분, Rstar-80, KRS-3, Novation 총 8종을 두 차례 걸쳐 제공받아 실험을 진행하였다.

(1) 시료 ①에 대한 혈당측정 및 소화흡수 평가에 대한 결과를 종합해 보면,

- (가) 경구당부하검사(OGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, 대상(주)에서 제조한 쌀 이소말토올리고당과 옥수수 이소말토올리고당 시료에서 옥수수 결정 포도당과 비교 시 각각 6.7%, 7.6%의 낮은 혈당수치를 보여주었다.
- (나) 복강내당부하검사(ipGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, 대상(주)에서 생산되는 옥수수 이소말토올리고당 시료만이 유의적으로 약 13.9% 정도 혈당수치가 낮아졌다.
- (다) 인공위액을 이용한 소화흡수평가를 진행한 결과, 쌀물엿, 쌀 이소말토올리고당, 옥수수 이소말토올리고당, 쌀 말토덱스트린 및 옥수수 말토덱스트린 모두 위액으로는 분해되지 않았다.
- (라) 인공장액을 이용한 소화흡수 평가를 진행한 결과, 모든 시료가 소장에서 소화효소에 의해 분해되지만 특히 쌀 이소말토올리고당 및 옥수수 이소말토올리고당의 경우, 체내 소화 흡수 속도가 다른 시료에 비해 현저히 느리다는 것을 확인하였다.

(2) 시료 ②에 대해 혈당측정 및 소화흡수 평가에 대한 결과를 종합해 보면,

- (가) 경구당부하검사(OGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, 난소화성 전분인 Fibersol과 변성전분인 Novation이 가장 낮은 혈당수치를 나타내었다.
- (나) 복강내당부하검사(ipGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, 포도당보다 알로스가 더 높은 혈당 수치를 보여주었으며, 대상(주)에서 생산하는 찹쌀변성전분인

KRS-3 시료가 가장 낮은 혈당 수치를 보여주었다.

- (마) 인공위액을 이용한 소화흡수평가를 진행한 결과, Fibersol, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation 모두 위액으로는 분해되지 않는다는 것을 확인하였다.
- (라) 인공장액을 이용한 소화흡수평가를 진행한 결과, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation은 섭취 후 30분 이내에 소화 흡수되며, Rstar-80 및 KRS-3는 쌀전분, 옥수수전분과 비교하여 체내에서 소화 흡수 정도가 낮아지는 것을, Fibersol은 소장에서 분해되지 않는다는 것을 확인하였다.

나. 본 연구를 진행하기 위해 시료군 ① Glucose, Rice-maltodextrin, Fibersol[®], β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch, β -LD ANN @50°C 총 7종과 시료군 ② glucose, Fibersol[®] 및 클린라벨 전분 소재 5종(Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS) 총 7종을 두 차례 걸쳐 제공받아 실험을 진행하였다.

(1) 시료군 ①에 대한 혈당측정 및 소화흡수 평가에 대한 결과를 종합해 보면,

- (가) 경구당부하검사(OGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, Fibersol과 β -LDXLA complex 시료에서 포도당과 비교 시 각각 44.2%, 37.2%의 낮은 혈당수치를 보여주었다.
- (나) 복강내당부하검사(ipGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, Fibersol 시료만이 급격히 혈당수치가 낮아지고, 시료군들에서는 glucose에 비해 혈당 수치가 미미하게 낮아지긴 했지만 시료간의 유의적인 차이는 보이지 않았다.
- (다) 인공위액을 이용한 소화흡수평가를 진행한 결과, Rice-maltodextrin, Fibersol[®], β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch, β -LD ANN @50°C 모두 위액으로는 분해되지 않았다.
- (라) 인공장액을 이용한 소화흡수 평가를 진행한 결과, 모든 시료가 소장에서 소화효소에 의해 분해되지만 β -LDXLA complex, β -LD ANN@90°C, β -LD from rice starch, β -LD ANN @50°C 시료의 경우 체내 소화 흡수 속도가 glucose에 비해 현저히 느리다는 것을 확인하였으며, 시료간 차이를 나타내지는 않았다.

(2) 시료군 ②에 대한 혈당측정 및 소화흡수 평가에 대한 결과를 종합해 보면,

- (가) 경구당부하검사(OGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS 시료에서 포도당과 비교 시 유의적인 차이를 나타내지 않았으며, Fibersol만이 glucose 대비 46.7%까지 혈당 수치를 낮춰주었다.
- (나) 복강내당부하검사(ipGTT)를 진행한 후 AUC값으로 수치화한 결과, Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS 시료에서 포도당과 비교 시 유의적인 차이를 나타내지 않았다.
- (다) 인공위액을 이용한 소화흡수평가를 진행한 결과, Native rice, CX-rice, PMT rice, HMT rice, WR-HS 모두 위액으로는 분해되지 않았다.
- (라) 인공장액을 이용한 소화흡수 평가를 진행한 결과, 모든 시료가 소장에서 소화효소에 의해 분해되지만 특히 CX-rice 시료가 체내 소화 흡수 속도가 다른 시료에 비해 현저히 느리다는 것을 확인하였다.

다. 2차년도 클린라벨을 적용한 전분시료 중 혈당조절에 우수한 결과를 보여주었던 β -LDXLA complex 시료를 이용하여 식이 섭취에 따른 지방 분화 및 혈당 측정 평가에 대한 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

- (1) 실험식이 5주간 투여 후 식이 효율(FER) : 클린라벨을 적용한 resistant starch의 함량이 증가함에 따라 FER 62.8% ↓
- (2) 간 무게 측정: 모든 군에서 유의적 차이 없음
- (3) 간 조직 검사 : RS0 군에서 지방구 형성 관찰, RS100은 지방구 감소
- (4) 혈청 생화학적 분석
 - : GOT, GPT, TCHO, HDL, LDL은 모든 군에서 유의적 차이없음.
 - : TG는 클린라벨을 적용한 resistant starch의 함량이 증가함에 따라 증가함
- (5) 실험식이 5주간 투여 후, Oral glucose tolerance test. OGTT : 모든 군에서 유의적 차이 없음.
- (6) 인슐린 내성 검사 : 모든 군에서 유의적 차이 없음
- (7) 지방분화 및 인슐린 신호전달 관련 mRNA 및 단백질 발현 분석
 - mRNA : *HMGCR*, *CYP7A1*, *ACC*, *SREBP-1C*, *FAS*, *PPAR γ* ↓, *SOD1* ↑
 - 단백질 : *HMGCR*, *SREBP-1C*, *FAS* ↓

라. Resistant starch 식이 섭취를 이용한 지구력 평가에 대한 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

- (1) 실험식이 6주간 투여 후 식이 효율(FER) : 클린라벨을 적용한 resistant starch의 함량이 증가함에 따라 FER 30% ↓
- (2) 장기 무게 측정 : 간, 신장 및 비장의 무게는 모든 군에서 유의적 차이가 없었으나, 심장 무게가 RS100군에서 증가하였지만 이는 실험식이 섭취 및 수영에 따른 독성이라 평가하기에는 미미한 수준이었음.
- (3) 최대 수영시간 측정: 모든 군에서 유의적 차이 없음.
- (4) 혈액 내 에너지원 평가 : RS50 및 RS100을 섭취한 군의 혈당 변화 ↓
 - : RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군 모두 젖산 변화 없음
- (5) 혈청 지표성분 분석
 - 단백질 분해 지표 : RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군 모두 차이 없음
 - 근 피로물질 지표 : RS100을 섭취한 군에서 혈중 IP 함량 ↓
 - 에너지원 : RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군에서 ALT 함량 차이 없음
 - : RS100을 섭취한 군에서 AST 함량 ↑
 - 근 조직 손상 지표 : RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군 모두 CPK 및 LDH 함량 차이 없음
 - : RS100을 섭취한 군에서 CRE 함량 ↓
- (6) 간 조직 지표성분 분석
 - 에너지원 : RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군 모두 간 조직 내 ATP 함량 차이 없음
 - : RS50 및 RS100을 섭취한 군에서 glycogen 함량 ↑

- 근 조직 손상 지표 : RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군 모두 간 조직 내 MDA 및 H₂O₂ 함량 유의차 없음.

- 항산화제 : RS100을 섭취한 군에서 간 조직내 GSH 함량 ↓

(7) 미토콘드리아 대사 지표물질 분석

- mRNA 발현양 : RS0, RS50 및 RS100을 섭취한 군 모두 근 조직 내 AMPK 및 PGC-1 α 차이 없음

: RS100을 섭취한 군만 근 조직 내 Sirt-1 함량 ↑

제5절. 국내산 쌀전분 소재의 차별화 및 사업화

1. 페이스팅 점도 특성에 기초한 쌀전분의 수입전분(옥수수전분 및 소맥전분) 대체

1-1. 연구방법

가. 실험 재료

쌀전분이 수입전분(옥수수, 소맥, 서류 전분)의 대체할 수 있는지를 판단하기 위하여 쌀전분을 기존 수입전분들을 대체할 수 있는 농도를 결정하고자 하였다. 쌀전분의 대체 농도를 결정하기 위한 기준으로 페이스팅 점도 특성 중 최종점도와 최고점도를 선택하였다. 최종점도는 소스류, 스프류와 같은 페이스트 형태의 제품을 위한 기준이며, 최고점도는 전분의 팽윤력을 이용하여 바삭한 식감과 식품의 부피를 향상시킬 수 있는 제품들의 기준으로 할 수 있다. 쌀전분의 수입전분 대체 농도를 결정하기 위해 본 연구에서 사용된 전분 원료들의 아밀로오스 함량을 Chrastil (1987)의 방법에 따라 정량하였고 그 결과를 **Table 5-1**에 제시하였다. 옥수수전분과 쌀전분의 아밀로오스 함량은 0.81-28.85% 범위로 측정되었다. 찹쌀전분의 아밀로오스 함량은 0.81%로 가장 낮게, 새미면쌀전분의 아밀로오스 함량은 28.85%로 가장 높게 측정되었다. 찰옥수수전분은 찹쌀전분과, 일반옥수수전분과 소맥전분은 고아미, 새고아미, 새미면쌀 전분과 유사한 아밀로오스 함량이 측정되었다.

Table 5-1. Apparent amylose contents of starches used in this study

| Starch | Genotype | Apparent amylose content (%, d.b) |
|--------|---------------------|--------------------------------------|
| Corn | waxy | 1.64±0.0 |
| | normal | 28.25±1.36 |
| Wheat | normal | 25.36±0.52 |
| | waxy | 0.81±0.13 |
| | very low amylose | 7.81±0.34 |
| | low amylose | 18.59±0.85 |
| | high amylose (고아미) | 27.78±1.06 |
| | high amylose (새고아미) | 28.28±0.22 |
| Rice | high amylose (새미면) | 28.85±0.34 |

신속점도분석기(RVA)를 이용하여 찹쌀전분의 페이스팅 점도를 고휘분 함량 2.5-15.0%까지 측정하였다(Fig. 5-2). 고휘분 함량 5.0%까지는 점도가 너무 낮아 전형적인 페이스팅 곡선을 나

타내지 않았고, 고형분 함량이 증가함에 따라 breakdown 점도가 증가하여 팽윤된 전분분자에 의한 저항이 높아짐을 알 수 있다. 또한 고형분 함량이 증가함에 따라 Setback 점도가 증가하여 노화도가 증가함을 알 수 있다.

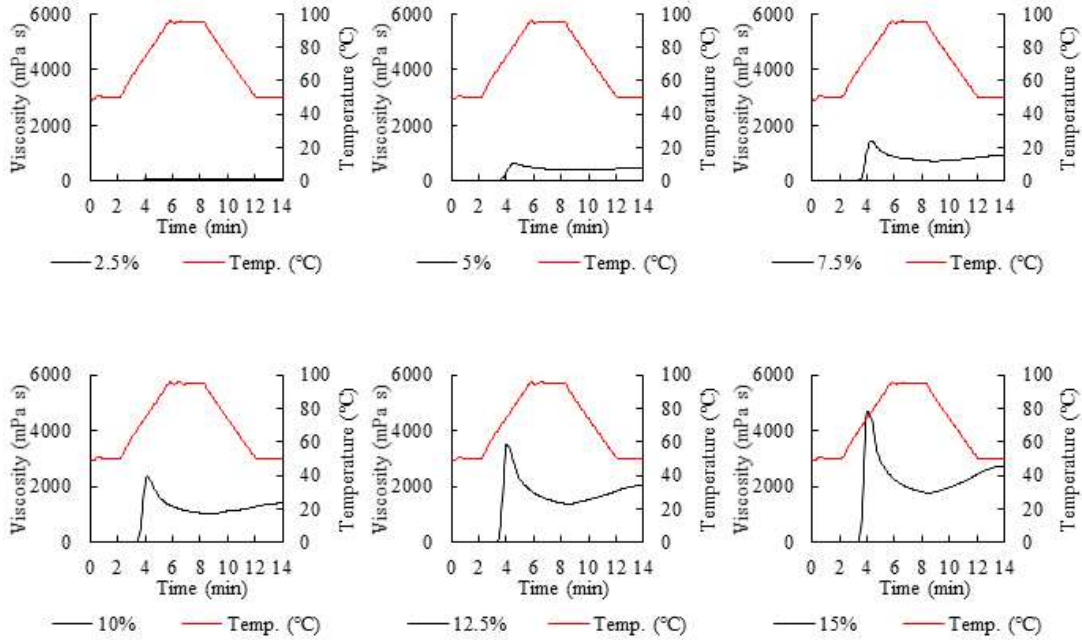


Fig. 5-2. Pasting viscosity profiles of waxy rice starch at the total solid content of 2.5-15.0% (w/w).

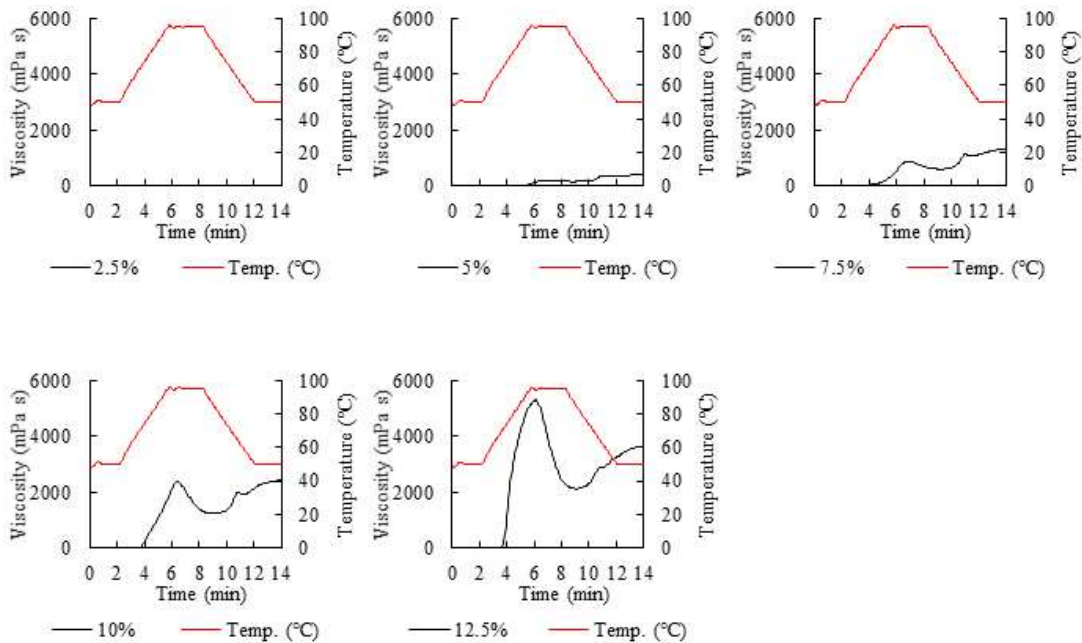


Fig. 5-3. Pasting viscosity profiles of normal rice starch at the total solid content of

2.5-15.0% (w/w).

RVA를 이용하여 멥쌀전분의 페이스팅 점도를 고형분 함량 2.5-12.5%까지 측정하였다(Fig. 5-3). 고형분 함량이 증가함에 따라 breakdown 점도가 증가하여 팽윤된 전분입자에 의한 저항이 높아짐을 알 수 있었고, 이는 찹쌀전분보다 높은 값을 보여 찹쌀전분보다 팽윤된 입자의 크기가 큰 것으로 사료되었다. 또한 고형분 함량이 증가함에 따라 setback 점도가 증가하여 노화도가 증가함을 알 수 있었고, 그 정도가 찹쌀전분보다 높았는데, 이는 초기 노화에 영향을 미치는 아밀로오스 함량이 찹쌀전분보다 멥쌀전분에서 더 높기 때문으로 사료된다.

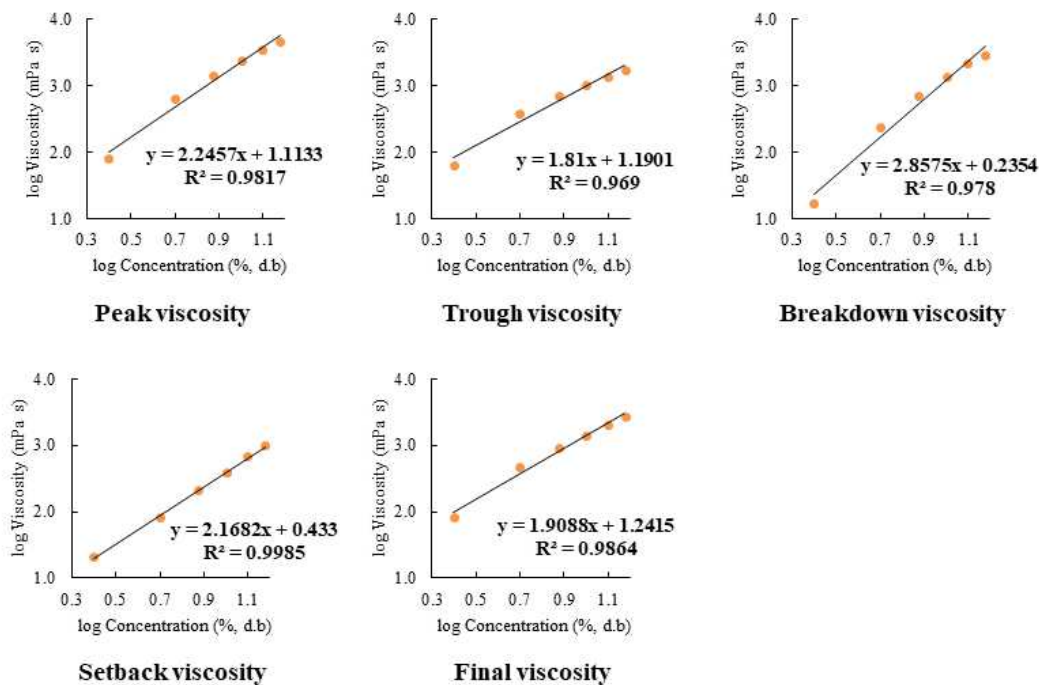


Fig. 5-4. Linear regression analysis between waxy rice concentration and pasting viscosity.

각 농도별로 점도를 측정한 후 찹쌀전분 농도에 따라 peak점도, trough점도, breakdown점도, setback점도, final점도로 농도-점도 직선선형회귀식을 나타내었다(Fig. 5-4). 직선선형회귀식을 나타내는 방법은 농도에 log를 씌우거나, 점도에 log를 씌우거나, 농도와 점도 모두 log를 씌우는 방법이 있는데, 위 결과에서는 농도와 점도값에 log를 씌워 나타내었고, 모두 r² 값이 0.9 이상으로 나타나 직선선형회귀식의 정확도가 높음을 알 수 있다.

1-2. 연구내용

가. 최종점도 기준 하에서 수입전분을 대체할 수 있는 쌀전분 농도 탐색

농도-점도 직선선형회귀식 중 우리가 섭취하는 유동성 식품의 물성에 주된 영향을 미치는 최종점도를 이용하여 옥수수전분 또는 소맥전분과 쌀전분 사이의 물리적 특성을 비교하였다. 서류 전분들(감자전분, 타피오카전분)은 물성의 차이가 너무 커서 쌀전분으로 대체가 불가능하

였다. 일반옥수수과 찰옥수수전분의 농도를 7.1%로 하여 페이스팅 점도를 측정 후 측정된 일반옥수수과 찰쌀전분의 점도에 상응하는 찰쌀전분과 멧쌀전분의 농도를 직선선형회귀식(Fig. 5-5)을 이용하여 계산하였다. 계산된 찰쌀전분과 멧쌀전분의 농도는 각각 7.8%, 7.0%였다. 계산된 농도로 찰쌀전분과 멧쌀전분의 페이스팅 점도를 측정 후 찰옥수수전분과 찰쌀, 일반옥수수전분과 멧쌀전분 사이의 최종점도를 비교하였다(Fig. 5-6과 Table 5-2).

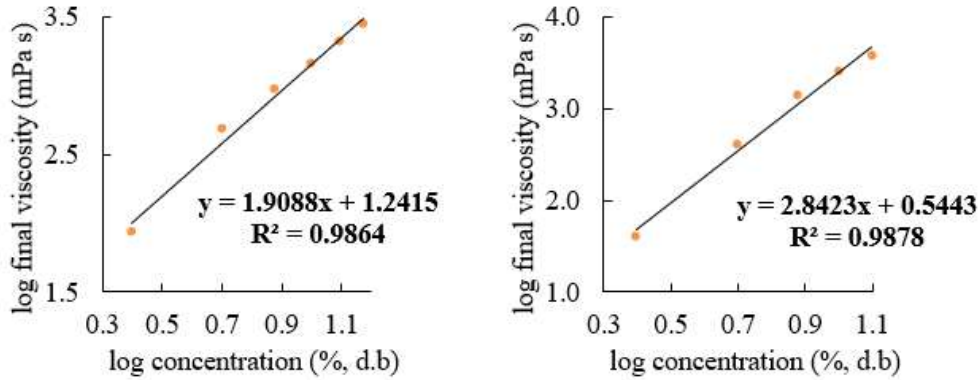


Fig. 5-5. Linear regression analysis between rice starch concentration and final viscosity (left: waxy rice starch, right: normal rice starch).

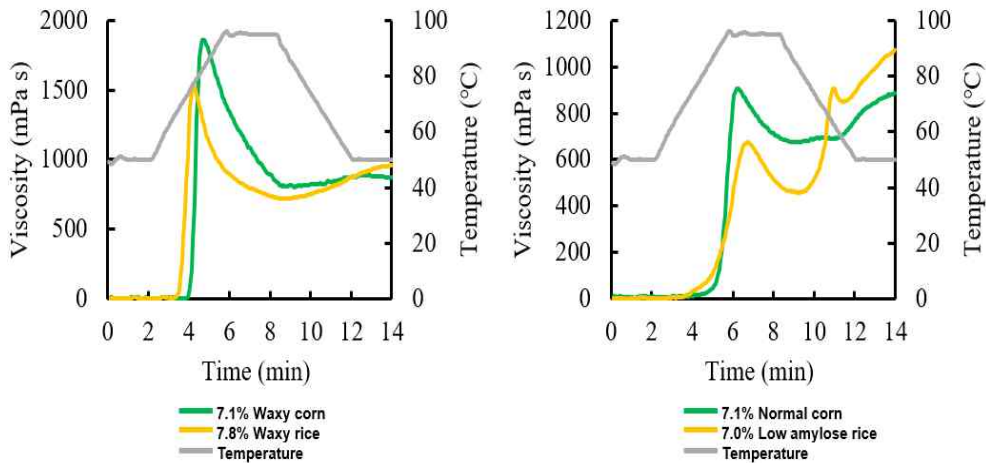


Fig. 5-6. Pasting viscosity profiles of waxy (left) and normal (right) starches at concentrations drawn from linear regression analysis using final viscosities of corn starches.

Table 5-2. Comparison in final viscosities between waxy corn and waxy rice starches and between normal corn and normal rice starches

| Sample | Concentration (%) | Final viscosity (mPa·s) |
|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| Waxy corn starch | 7.1 | 871.5±10.6 |
| Waxy rice starch | 7.8 | 961.0±12.7 |
| Normal corn starch | 7.1 | 886.0±4.2 |
| Low amylose rice starch | 7.0 | 1070.5±12.0 |

찰옥수수전분(7.1%)과 찹쌀전분(7.8%), 일반옥수수전분(7.1%)과 멥쌀전분(7.0%)의 최종점도를 비교한 결과, 찰옥수수전분과 찹쌀전분 사이의 점도 차이는 89.5 mPa·s, 일반옥수수전분과 멥쌀전분 사이의 점도 차이는 184.5 mPa·s였다. 찰옥수수전분과 찹쌀전분 사이의 점도 차이를 줄이기 위해서 찹쌀전분의 직선선형회귀식에서 점도 2.5%를 제외시켜 R² 값을 더 높여주었다. 이로써 찹쌀전분의 직선선형회귀식은 정확도가 더 높아지게 되었다. 일반옥수수전분과 멥쌀전분 사이의 점도 차이는 아밀로오스 함량 차이로 사료되어 일반옥수수전분과 아밀로오스 함량이 유사한 고아미쌀로 대체하여 동일한 과정을 진행하였다.

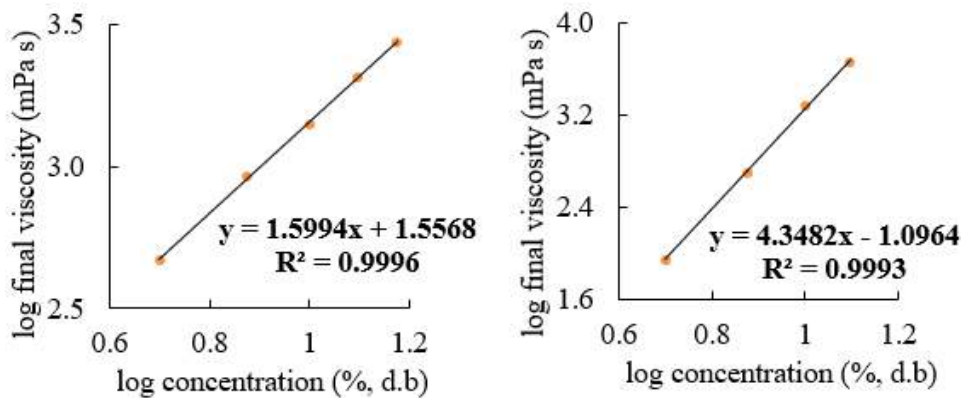


Fig. 5-6. Linear regression analysis between rice starch concentration and final viscosity (left: waxy rice starch, right: Goami rice starch).

Fig. 5-5와 동일한 방법으로 고아미쌀의 직선선형회귀식을 나타내었고, 찹쌀전분의 직선선형회귀식에서는 농도 2.5%를 제외시켜주었다. 찹쌀전분과 고아미쌀전분의 직선선형회귀식 모두 r² 값이 0.9 이상으로 나타나 직선선형회귀식의 정확도가 높음을 알 수 있다. 일반옥수수와 찰옥수수전분의 농도는 위의 실험과 동일하게 7.1%로 하여 점도를 측정하였고, 측정된 일반옥수수와 찰옥수수전분의 점도에 상응하는 찹쌀전분과 고아미쌀전분의 농도를 직선선형회귀식(Fig. 5-6)을 이용하여 계산하였다. 계산된 찹쌀전분과 고아미쌀의 농도는 각각 7.3%, 8.5%였다. 계산된 농도로 찹쌀전분과 고아미쌀전분의 페이스팅 점도를 측정 후 찰옥수수전분과 찹쌀전분, 일반옥수수전분과 고아미쌀전분 사이의 최종점도를 비교하였다(Fig. 5-7과 Table 5-3).

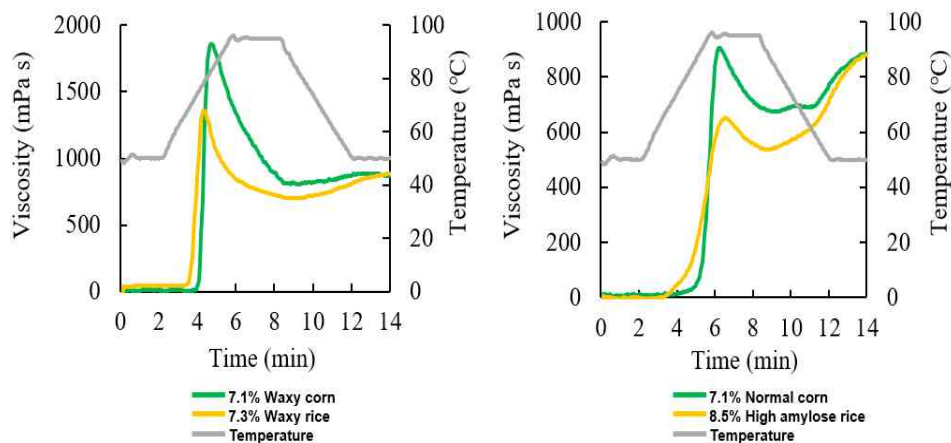


Fig. 5-7. Pasting viscosity profiles of waxy (left) and normal (right) starches at concentrations drawn from linear regression analysis using final viscosities of corn starches.

Table 5-3. Comparison in final viscosities between waxy corn and waxy rice starches and between normal corn and Goami rice starches

| Sample | Concentration (%) | Final viscosity (mPa s) |
|--------------------------|-------------------|-------------------------|
| Waxy corn starch | 7.1 | 871.5±10.6 |
| Waxy rice starch | 7.3 | 888.5±10.6 |
| Normal corn starch | 7.1 | 886.0±4.2 |
| High amylose rice starch | 8.5 | 880.0±2.8 |

찰옥수수전분(7.1%)과 찹쌀전분(7.3%), 일반옥수수전분(7.1%)과 고아미쌀전분(8.5%)의 최종점도를 비교한 결과, 찰옥수수전분과 찹쌀전분 사이의 점도 차이는 17.0 mPa·s, 일반옥수수전분과 고아미쌀전분 사이의 점도 차이는 6.0 mPa·s였다. 앞선 실험과 비교하여 옥수수전분과 쌀전분 사이의 점도 차이가 확연하게 감소하였다. 이어서 다양한 농도에서도 적용할 수 있는지 확인하기 위해 찰옥수수전분의 농도를 5.0, 7.5, 10.0, 12.5%로 하여 페이스팅 점도를 측정 후 측정된 찰옥수수전분의 최종점도에 상응하는 찹쌀전분의 농도를 직선선형회귀식을 이용하여 계산하였고, 계산된 찹쌀전분의 농도는 5.2, 7.9, 10.6, 12.7%였다. 계산된 농도로 찹쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 찰옥수수전분과 찹쌀전분 사이의 최종점도를 비교하였다(Fig. 5-8과 Table 5-4).

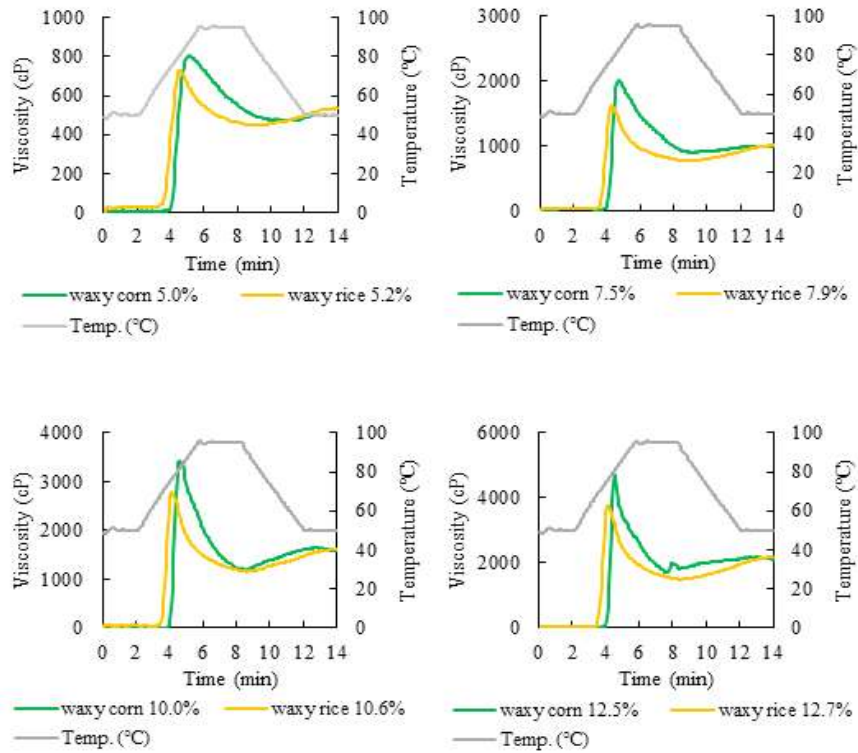


Fig. 5-8. Pasting viscosity profiles of waxy corn and waxy rice starches.

Table 5-4. Comparison in final viscosities between waxy corn starch and waxy rice starch

| Sample | Concentration (%) | Final viscosity (mPa s) |
|------------------|-------------------|-------------------------|
| Waxy corn starch | 5.0 | 496.5±2.1 |
| | 7.5 | 974.5±5.7 |
| | 10.0 | 1575.5±4.9 |
| | 12.5 | 2107.5±10.6 |
| Waxy rice starch | 5.2 | 536.0±12.7 |
| | 7.9 | 1015.0±5.7 |
| | 10.6 | 1615.0±8.5 |
| | 12.7 | 2181.0±9.9 |

5.0-12.5% 농도로 측정된 찰옥수수전분의 최종점도에 상응하는 찰쌀전분의 최종점도 측정 결과, 찰옥수수전분과 찰쌀전분 사이의 최종점도 차이는 39.5-73.5 mPa·s 범위로 나타났다. 가장 큰 차이는 73.5 mPa·s로 mPa·s 단위에선 다소 차이가 발생하였지만 이를 RVU 단위로 바꾸면 찰옥수수전분을 대체할 수 있는 정도였다. 또한 일반옥수수전분의 농도를 5.0, 7.5, 10.0, 12.5%로 하여 페이스팅 점도를 측정 후 측정된 일반옥수수전분의 최종점도에 상응하는 고아

미쌀전분의 농도를 직선선형회귀식을 이용하여 계산하였고, 계산된 고아미쌀전분의 농도는 6.4, 9.0, 11.0, 12.5%였다. 계산된 농도로 고아미쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 일반옥수수 전분과 고아미쌀전분 사이의 최종점도를 비교하였다(Fig. 5-9와 Table 5-5).

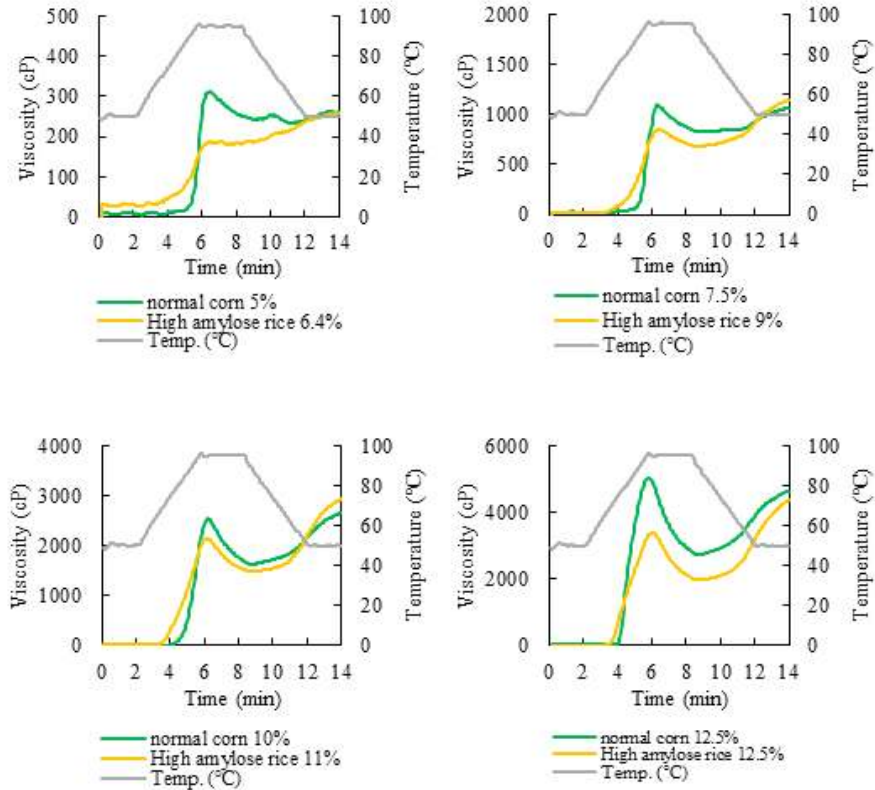


Fig. 5-9. Pasting viscosity profiles of normal corn starch and Goami rice starch

Table 5-5. Comparison in final viscosities between normal corn starch and Goami rice starch

| Sample | Concentration (%) | Final viscosity (mPa s) |
|--------------------------|-------------------|-------------------------|
| Normal corn starch | 5.0 | 260.5 ± 3.5 |
| | 7.5 | 1066.5 ± 2.1 |
| | 10.0 | 2654.5 ± 9.2 |
| | 12.5 | 4643.5 ± 9.2 |
| High amylose rice starch | 6.4 | 256.5 ± 3.5 |
| | 9.0 | 1141.0 ± 8.5 |
| | 12.5 | 4362.5 ± 3.5 |

5.0-12.5% 농도로 측정된 일반옥수수전분의 최종점도에 상응하는 고아미쌀전분의 최종점도 측정 결과, 일반옥수수전분과 고아미쌀전분 사이의 최종점도 차이는 4.0-286.0 mPa·s 범위로 나타났다. 일반옥수수전분의 낮은 농도(5.0, 7.5%)에서는 고아미쌀전분과 최종점도의 차이가 적었지만, 농도가 증가함에 따라 일반옥수수전분과 고아미쌀전분 사이의 최종점도 차이가 증가하여

일반옥수수전분의 대체재로 고아미쌀전분이 적합하지 않았다. 따라서 고아미쌀전분이 일반옥수수전분을 대체할 수 있는 농도는 7.5%이하인 걸로 사료된다. 일반옥수수전분과 아밀로오스 함량이 유사한 새고아미와 새미면쌀전분으로 동일한 절차를 진행하였고, 최종점도를 이용하여 일반옥수수전분과 새고아미, 새미면쌀전분의 특성을 비교하였다(Fig. 5-10).

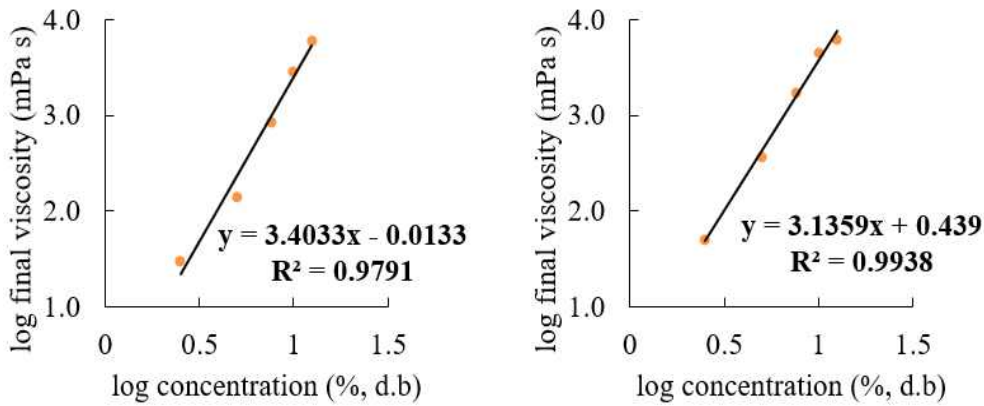


Fig. 5-10. Linear regression analysis between rice starch concentration and final viscosity (left: Saegoami, right: Saemimyeon).

새고아미와 새미면쌀전분의 직선선형회귀식의 R^2 값이 0.9 이상으로 나타나 직선선형회귀식의 정확도가 높음을 알 수 있다. 일반옥수수의 농도는 위의 실험들과 동일하게 7.1%로 하여 점도를 측정하였고, 측정한 일반옥수수의 최종점도에 상응하는 새고아미쌀전분과 새미면쌀전분의 농도를 직선선형회귀식(Fig. 5-10)을 이용하여 계산하였다. 계산된 새고아미쌀전분과 새미면쌀의 농도는 각각 7.4%, 6.3%였다. 계산된 농도로 새고아미쌀전분과 새미면쌀전분의 페이스팅 점도를 측정한 후 일반옥수수전분과 새고아미쌀전분, 새미면쌀전분 사이의 최종점도를 비교하였다(Fig. 5-11과 Table 5-6). 계산되어진 새고아미와 새미면쌀전분의 페이스팅 점도 측정 결과, 일반옥수수전분과 새고아미쌀전분 사이의 점도 차이는 15.5 mPa·s, 일반옥수수전분과 새미면쌀전분 사이의 점도 차이는 16.5 mPa·s로 나타났다. 이는 일반옥수수전분을 대체할 수 있는 범위이다.

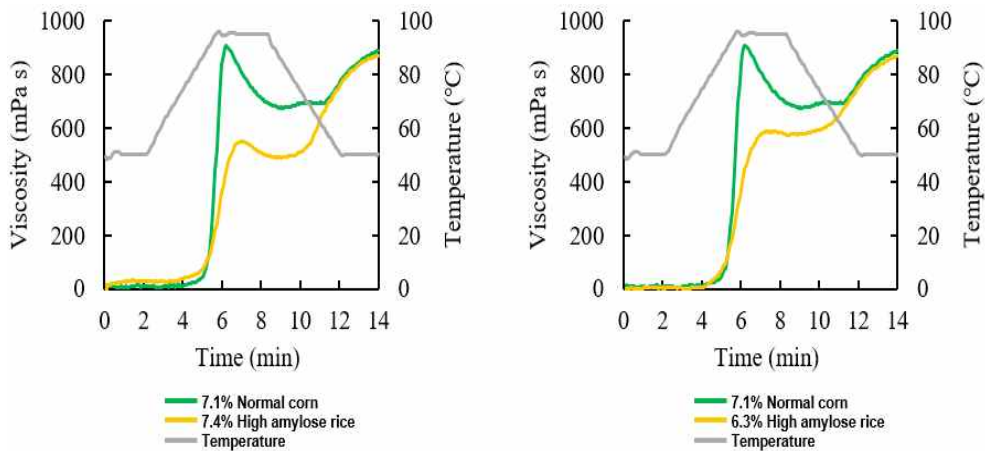


Fig. 5-11. Pasting viscosity profiles of Saegoami (left) and Saemimyeon (right) starches at

concentrations drawn from linear regression analysis using final viscosities of normal corn starches.

Table 5-6. Comparison in final viscosities between normal corn starch and Saegoami or Saemimyeon rice starch

| Sample | Concentration (%) | Final viscosity (mPa s) |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Normal corn starch | 7.1 | 886.0±4.2 |
| High amylose rice starch (새고아미) | 7.4 | 870.5±3.5 |
| Normal corn starch | 7.1 | 886.0±4.2 |
| High amylose rice starch (새미면) | 6.3 | 869.5±6.4 |

고형분 함량 2.5, 5.0, 7.5, 10.0%의 소맥전분의 페이스팅 점도를 측정한 후 측정한 소맥전분의 최종점도에 상응하는 새고아미쌀전분의 농도를 직선선형회기식(Fig. 5-10)을 이용하여 계산하였을 때, 계산된 새고아미쌀전분의 농도는 각각 2.8%, 4.2%, 7.3%, 10.6%였다. 계산된 농도로 새고아미쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 소맥전분과 새고아미쌀전분 사이의 최종점도를 비교하였다(Fig. 5-12와 Table 5-7). 2.5-10.0% 농도로 측정한 소맥전분의 최종점도에 상응하는 새고아미쌀전분의 최종점도 측정 결과, 소맥전분과 새고아미쌀전분 사이의 최종점도 차이는 26.0-339.5 mPa·s 범위로 나타났다. 소맥전분의 낮은 농도(2.5, 5.0%)에서는 새고아미쌀전분과 최종점도의 차이가 적었지만, 농도가 증가함에 따라 소맥전분과 새고아미쌀전분 사이의 최종점도 차이가 증가하였다. 따라서 새고아미쌀전분이 소맥전분을 대체할 수 있는 농도는 5.0%이하인 걸로 사료된다(Table 5-7).

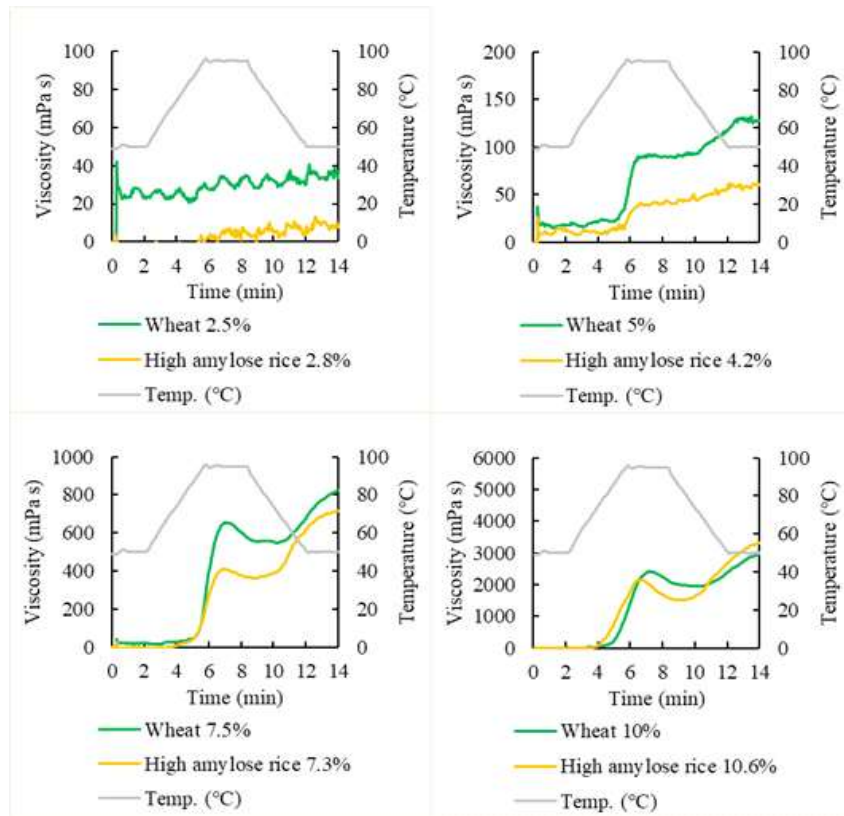


Fig. 5-12. Pasting viscosity profiles of wheat starch and Saegoami starch at concentrations drawn from linear regression analysis using final viscosities of wheat starches.

Table 5-7. Comparison in final viscosities between wheat starch and Saegoami rice starch

| Sample | Concentration (%) | Final viscosity (mPa s) |
|------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Wheat starch | 2.5 | 33.5 ± 3.5 |
| | 5.0 | 128.5 ± 0.7 |
| | 7.5 | 823.5 ± 3.5 |
| | 10.0 | 2,979.0 ± 14.1 |
| High amylose rice starch (새고아미) | 2.8 | 7.5 ± 0.7 |
| | 4.2 | 60.5 ± 2.1 |
| | 7.3 | 716.0 ± 1.4 |
| | 10.6 | 3,318.5 ± 9.2 |

고형분 함량 2.5, 5.0, 7.5, 10.0%의 소맥전분의 페이스팅 점도를 측정 후 측정된 소맥전분의 최종점도에 상응하는 새미면쌀전분의 농도를 직선선형회기식(Fig. 2-10)을 이용하여 계산하였을 때, 계산된 새미면쌀전분의 농도는 각각 2.1%, 3.2%, 5.6%, 8.2%였다. 계산된 농도로 새미면쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 소맥전분과 새미면쌀전분 사이의 최종점도를 비교하였다(Fig. 5-13과 Table 5-8).

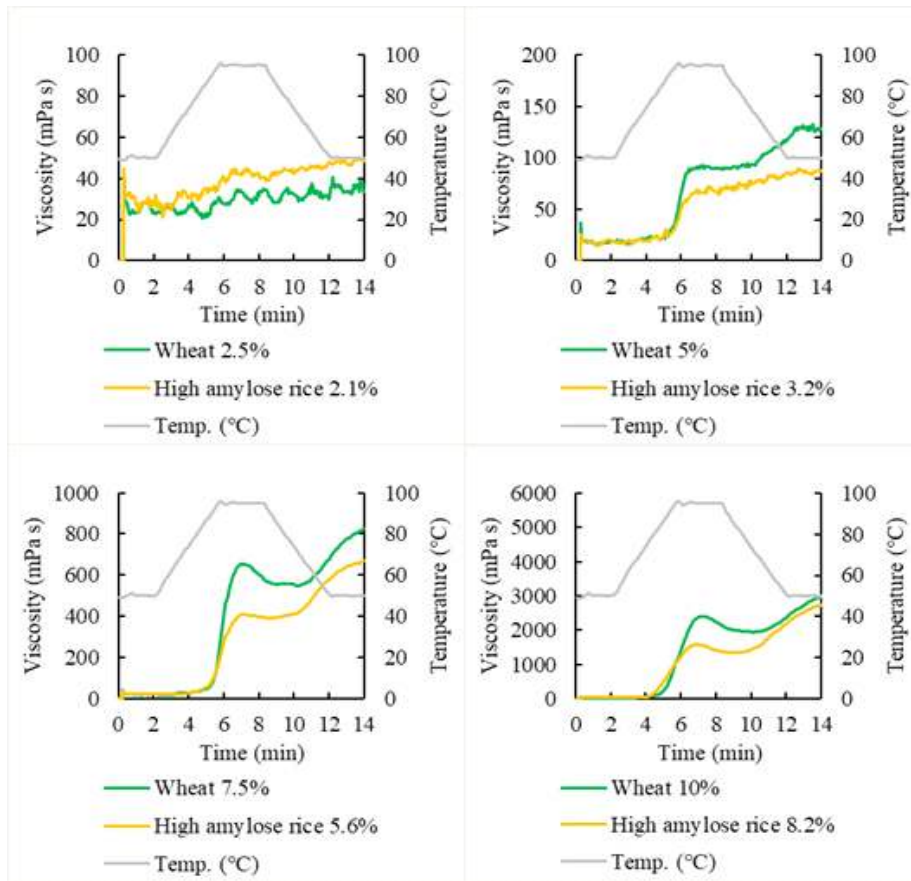


Fig. 5-13. Pasting viscosity profiles of wheat starch and Saemimyeon starch at concentrations drawn from linear regression analysis using final viscosities of wheat starches.

Table 5-8. Comparison in final viscosities between wheat starch and Saemimyeon rice starch

| Sample | Concentration (%) | Final viscosity (mPa s) |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Wheat starch | 2.5 | 33.5 ± 3.5 |
| | 5.0 | 128.5 ± 0.7 |
| | 7.5 | 823.5 ± 3.5 |
| | 10.0 | 2,979.0 ± 14.1 |
| High amylose rice starch (새미면) | 2.1 | 48.5 ± 0.7 |
| | 3.2 | 87.5 ± 2.1 |
| | 5.6 | 669.0 ± 2.8 |
| | 8.2 | 2,737.5 ± 3.5 |

2.5-10.0% 농도로 측정된 소맥전분의 최종점도에 상응하는 새미면쌀전분의 최종점도 측정 결과, 소맥전분과 새미면쌀전분 사이의 최종점도 차이는 15.0-241.5 mPa·s 범위로 나타났다. 소맥전분의 낮은 농도(2.5, 5.0%)에서는 새미면쌀전분과 최종점도의 차이가 적었지만, 농도가 증가함에 따라 소맥전분과 새미면쌀전분 사이의 최종점도 차이가 증가하였다. 따라서 새미면쌀전분이 소맥전분을 대체할 수 있는 농도는 5.0%이하인 걸로 사료된다(Table 5-8).

나. 최고점도 기준 하에서 수입전분을 대체할 수 있는 쌀전분 농도 탐색

잡쌀전분, 새고아미전분과 새미면전분을 농도별로 페이스팅 점도를 측정 한 후 쌀전분의 농도에 따른 최고점도의 직선선형회귀식을 도출하였다(Fig. 5-14). 도출된 직선선형회귀식들은 모두 r^2 값이 0.98 이상으로 나타나 직선선형회귀식의 정확도가 높음을 알 수 있다.

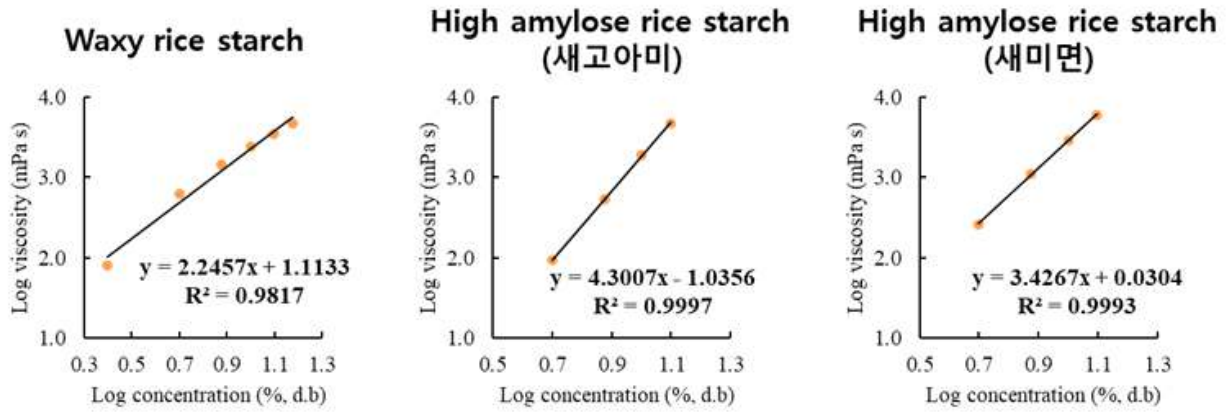


Fig. 5-14. Linear regression analysis between rice starch concentration and peak viscosity.

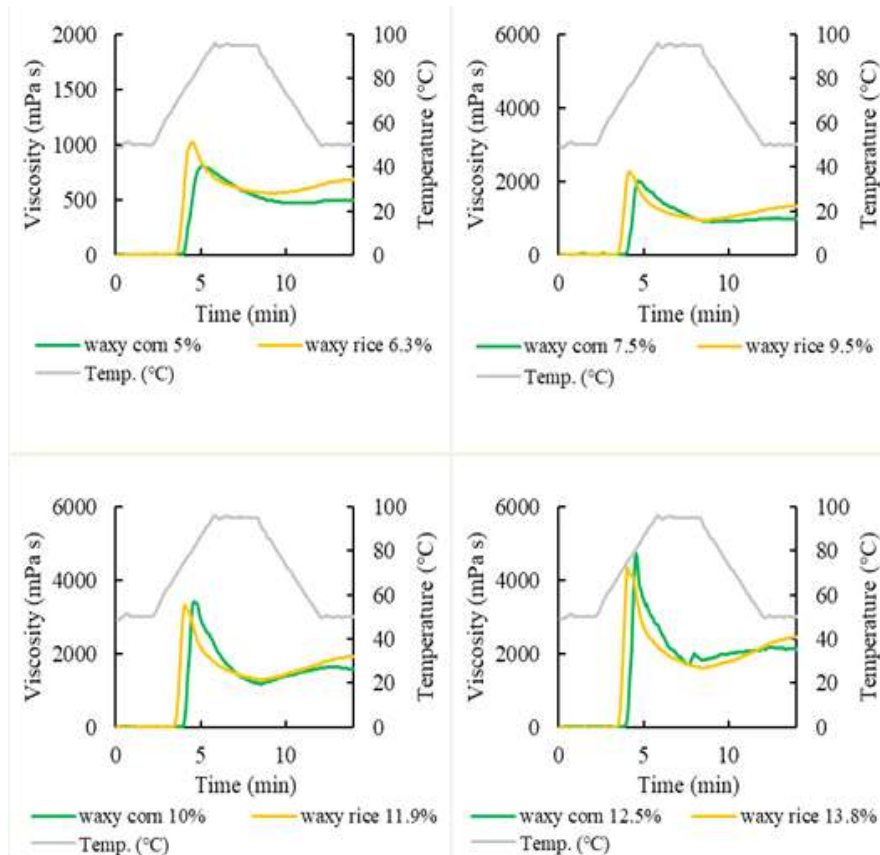


Fig. 5-15. Pasting viscosity profiles of waxy corn and waxy rice starch at concentrations drawn from linear regression analysis using peak viscosities of waxy corn starch.

고형분 함량 5.0, 7.5, 10.0, 12.5%의 찰옥수수전분의 페이스팅 점도를 측정 후 측정된 찰옥수수전분의 최고점도에 상응하는 찰쌀전분의 농도를 직선선형회기식(Fig. 5-14)을 이용하여 계산하였을 때, 계산된 찰쌀전분의 농도는 각각 6.3%, 9.5%, 11.9%, 13.8%였다. 계산된 농도로 찰쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 찰옥수수전분과 찰쌀전분 사이의 최고점도를 비교하였다(Fig. 5-15 과 Table 5-9). 5.0-12.5% 농도로 측정된 찰옥수수전분의 최고점도에 상응하는 찰쌀전분의 최고점도 측정 결과, 찰옥수수전분과 찰쌀전분 사이의 최고점도 차이는 73.5-373.0 mPa·s 범위로 나타났다. 찰옥수수전분의 10% 농도만이 찰쌀전분의 최고점도와 차이가 적었지만, 다른 농도들에서는 찰옥수수전분을 찰쌀전분 대체하기에는 최고점도의 차이가 컸다. 따라서 찰쌀전분이 찰옥수수전분을 대체할 수 있는 농도는 10.0%인 것으로 판단된다(Table 5-9).

Table 5-9. Comparison in peak viscosity between waxy corn and waxy rice starches

| Sample | Concentration (%) | Peak viscosity (mPa·s) |
|------------------|-------------------|------------------------|
| Waxy corn starch | 5.0 | 803.5±7.8 |
| | 7.5 | 2,015.0±2.8 |
| | 10.0 | 3,395.5±33.2 |
| | 12.5 | 4,714.0±42.4 |
| Waxy rice starch | 6.3 | 1,027.0±2.8 |
| | 9.5 | 2,259.0±4.2 |
| | 11.9 | 3,322.0±4.2 |
| | 13.8 | 4,341.0±5.7 |

고형분 함량 5.0, 7.5, 10.0, 12.5%의 일반옥수수전분의 페이스팅 점도를 측정 후 측정된 일반옥수수전분의 최고점도에 상응하는 새고아미쌀전분의 농도를 직선선형회기식(Fig. 5-14)을 이용하여 계산하였을 때, 계산된 새고아미쌀전분의 농도는 각각 6.6%, 8.9%, 10.8%, 12.6%였다. 계산된 농도로 새고아미쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 일반옥수수전분과 새고아미쌀전분 사이의 최고점도를 비교하였다(Fig. 5-16과 Table 5-10). 5.0-12.5% 농도로 측정된 일반옥수수전분의 최고점도에 상응하는 새고아미쌀전분의 최고점도 측정 결과, 일반옥수수전분과 새고아미쌀전분 사이의 최고점도 차이는 20.0 -143.5 mPa·s 범위로 나타났다. 일반옥수수전분 10% 이하에서 새고아미쌀전분의 최고점도와의 차이는 20.0-37.0 mPa·s로 차이가 적었지만, 일반옥수수전분 12.5%에서는 143.5 mPa·s로 차이가 커졌다. 따라서 새고아미쌀전분이 일반옥수수전분을 대체할 수 있는 농도는 10.0% 이하인 것으로 판단된다(Table 5-10).

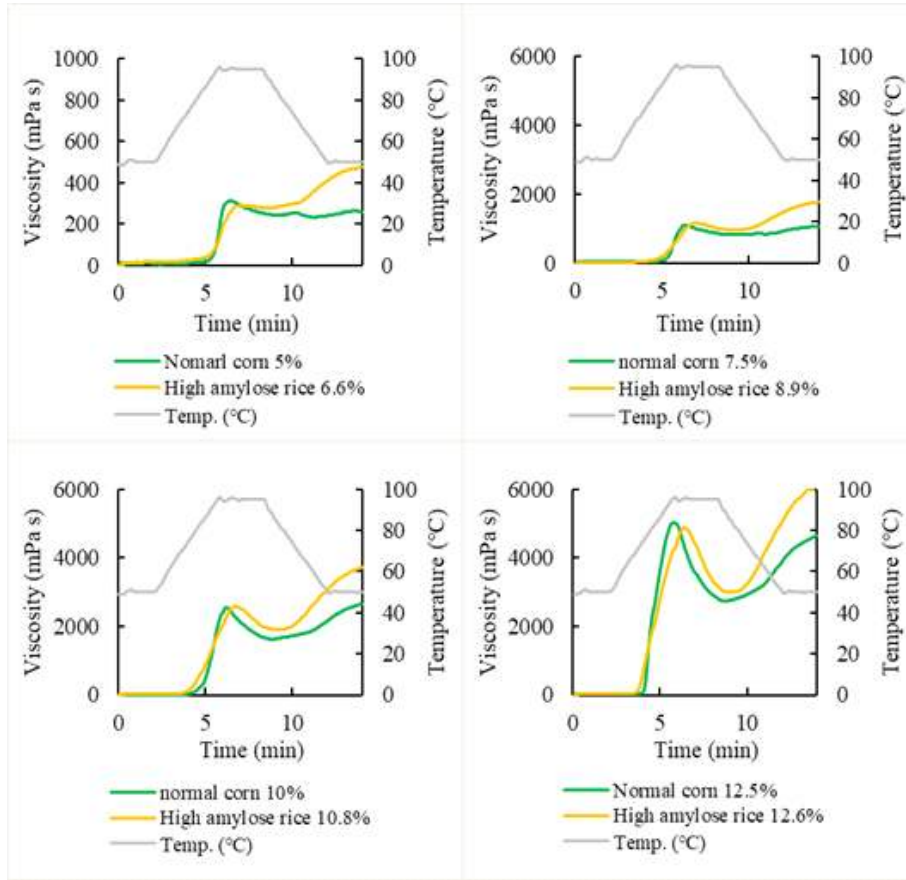


Fig. 5-16. Pasting viscosity profiles of normal corn and Saegoami rice starches at concentrations drawn from linear regression analysis using peak viscosities of normal corn starch.

Table 5-10. Comparison in peak viscosity between normal corn and Saegoami rice starches

| Sample | Concentration (%) | Peak viscosity (mPa·s) |
|------------------------------------|-------------------|------------------------|
| Waxy corn starch | 5.0 | 311.0 ± 4.2 |
| | 7.5 | 1,089.5 ± 16.3 |
| | 10.0 | 2,544.0 ± 9.9 |
| | 12.5 | 5,013.5 ± 37.5 |
| High amylose rice starch (새고아미) | 6.6 | 291.0 ± 2.8 |
| | 8.9 | 1,148.0 ± 2.8 |
| | 10.8 | 2,581.0 ± 0.0 |
| | 12.6 | 4,870.0 ± 29.7 |

고형분 함량 5.0, 7.5, 10.0, 12.5%의 일반옥수수전분의 페이스팅 점도를 측정한 후 측정한 일반옥수수전분의 최고점도에 상응하는 새미면쌀전분의 농도를 직선선형회기식(Fig. 5-14)을 이

용하여 계산하였을 때, 계산된 새미면쌀전분의 농도는 각각 5.2%, 7.5%, 9.7%, 11.8%였다. 계산된 농도로 새고아미쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 일반옥수수전분과 새고아미쌀전분 사이의 최고점도를 비교하였다(Fig. 5-17과 Table 5-11). 5.0-12.5% 농도로 측정된 일반옥수수전분의 최고점도에 상응하는 새미면쌀전분의 최고점도 측정 결과, 일반옥수수전분과 새미면쌀전분 사이의 최고점도 차이는 31.5-126.5 mPa·s 범위로 나타났다. 일반옥수수전분 10% 이하에서 새미면쌀전분의 최고점도와와의 차이는 31.5-62.0 mPa·s로 차이가 적었지만, 일반옥수수전분 12.5%에서는 126.5 mPa·s로 차이가 커졌다. 따라서 새미면쌀전분이 일반옥수수전분을 대체할 수 있는 농도는 10.0% 이하인 것으로 판단된다(Table 5-11).

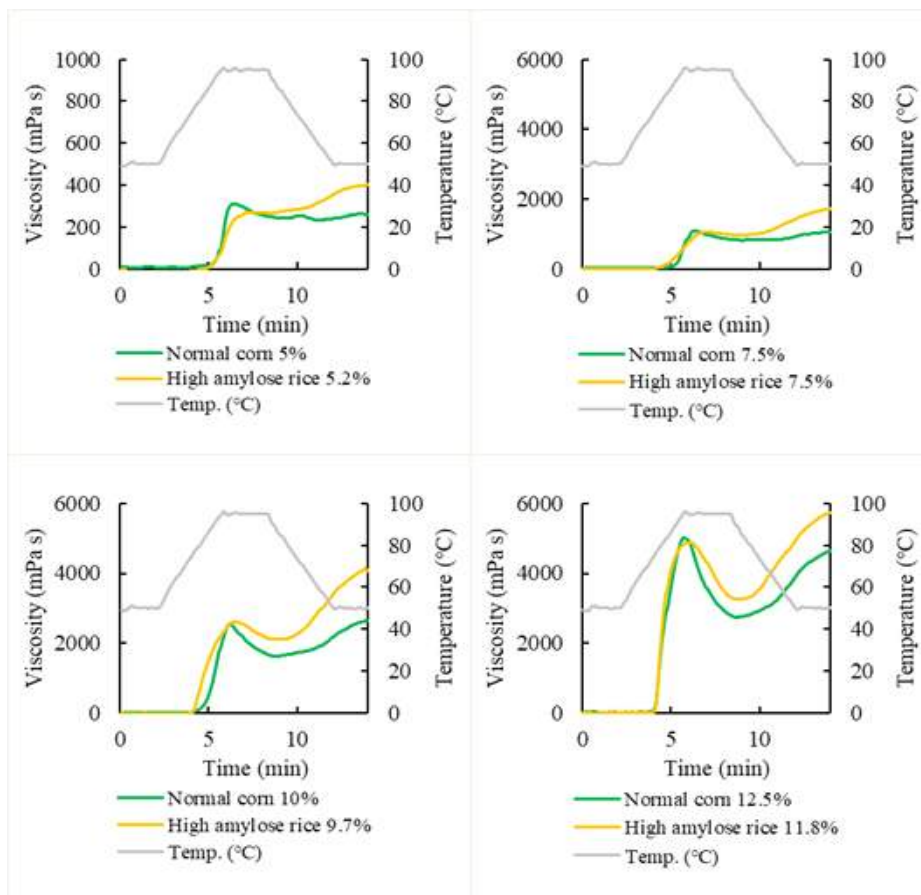


Fig. 5-17. Pasting viscosity profiles of normal corn and Saemimyeon rice starches at concentrations drawn from linear regression analysis using peak viscosities of normal corn starch.

Table. 5-11. Comparison in peak viscosity between normal corn and Saemimyeon rice starches

| Sample | Concentration (%) | Peak viscosity (mPa·s) |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| Waxy corn starch | 5.0 | 311.0±4.2 |
| | 7.5 | 1,089.5±16.3 |
| | 10.0 | 2,544.0±9.9 |
| | 12.5 | 5,013.5±37.5 |
| High amylose rice starch (새미면) | 6.6 | 291.0±2.8 |
| | 8.9 | 1,148.0±2.8 |
| | 10.8 | 2,581.0±0.0 |
| | 12.6 | 4,870.0±29.7 |

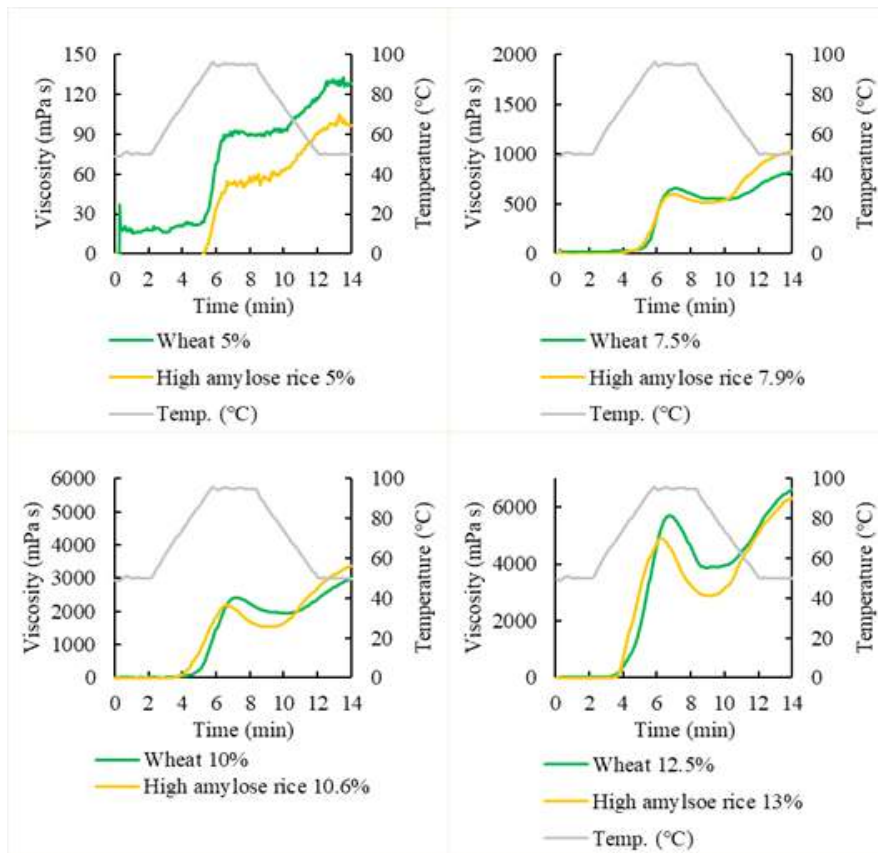


Fig. 5-18. Pasting viscosity profiles of wheat and Saegoami rice starches at concentrations drawn from linear regression analysis using peak viscosities of wheat starch.

고형분 함량 5.0, 7.5, 10.0, 12.5%의 소맥전분의 페이스팅 점도를 측정 후 측정된 소맥전분의 최고점도에 상응하는 새고아미쌀전분의 농도를 직선선형회기식(Fig. 5-14)을 이용하여 계산하였을 때, 계산된 새고아미쌀전분의 농도는 각각 5.0%, 7.9%, 10.6%, 13.0%였다. 계산된 농도로 새고아미쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 소맥전분과 새고아미쌀전분 사이의 최고점도를 비교하였다(Fig. 5-18과 Table 5-12). 5.0-12.5% 농도로 측정된 소맥전분의 최고점도에

상응하는 새고아미쌀전분의 최고점도 측정 결과, 소맥전분과 새고아미쌀전분 사이의 최고점도 차이는 38.0-772.0 mPa·s 범위로 나타났다. 소맥전분 7.5% 이하에서 새고아미쌀전분의 최고점도와의 차이는 38.0-53.5 mPa·s로 차이가 적었지만, 소맥전분 10.0-12.5%에서는 212.5-772.0 mPa·s로 차이가 커졌다. 따라서 새고아미쌀전분이 소맥전분을 대체할 수 있는 농도는 7.5% 이하인 것으로 판단된다(Table 5-12).

Table 5-12. Comparison in peak viscosities between wheat and Saegoami rice starches

| Sample | Concentration (%) | Peak viscosity (mPa·s) |
|------------------------------------|-------------------|------------------------|
| Waxy corn starch | 5.0 | 92.5±4.9 |
| | 7.5 | 653.5±0.7 |
| | 10.0 | 2,410.0±12.7 |
| | 12.5 | 5,685.5±26.2 |
| High amylose rice starch (새고아미) | 5.0 | 54.5±5.0 |
| | 7.9 | 600.5±3.5 |
| | 10.6 | 2,197.5±7.8 |
| | 13.0 | 4,913.5±20.5 |

고형분 함량 5.0, 7.5, 10.0%의 소맥전분의 페이스팅 점도를 측정한 후 측정한 소맥전분의 최고점도에 상응하는 새미면쌀전분의 농도를 직선선형회기식(Fig. 5-14)을 이용하여 계산하였을 때, 계산된 새미면쌀전분의 농도는 각각 3.7%, 6.5%, 9.5%였다. 계산된 농도로 새미면쌀전분의 페이스팅 점도를 측정하였고, 소맥전분과 새미면쌀전분 사이의 최고점도를 비교하였다(Fig. 5-19와 Table 5-13). 5.0-10.0% 농도로 측정한 소맥전분의 최고점도에 상응하는 새미면쌀전분의 최고점도 측정 결과, 소맥전분과 새미면쌀전분 사이의 최고점도 차이는 20.0-30.0 mPa·s 범위로 나타났다. 따라서 새미면쌀전분이 소맥전분을 대체할 수 있는 농도는 10.0% 이하인 것으로 판단된다(Table 5-13).

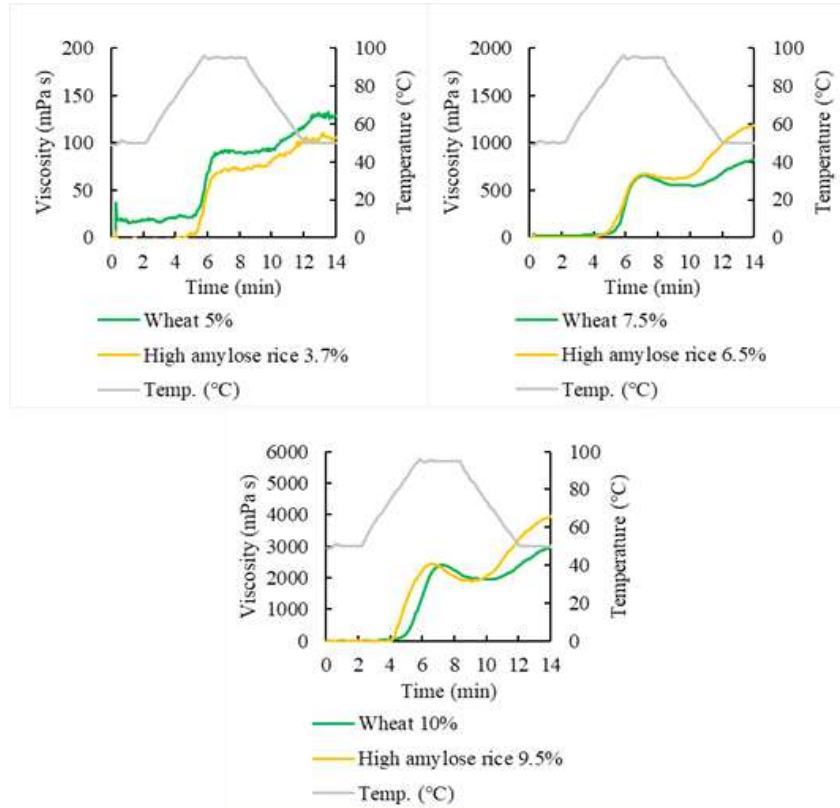


Fig. 5-19. Pasting viscosity profiles of wheat and Saemimyeon rice starches at concentrations drawn from linear regression analysis using peak viscosities of wheat starch.

Table 5-13. Comparison in peak viscosities between wheat and Saemimyeon rice starches

| Sample | Concentration (%) | Peak viscosity (mPa·s) |
|-----------------------------------|-------------------|------------------------|
| Waxy corn starch | 5.0 | 92.5±4.9 |
| | 7.5 | 653.5±0.7 |
| | 10.0 | 2,410.0±12.7 |
| High amylose rice starch (새미면) | 3.7 | 72.5±0.7 |
| | 6.5 | 675.0±0.0 |
| | 9.5 | 2,440.0±1.4 |

1-3. 요약 및 결론

○ 수입전분들 중 쌀전분은 찰옥수수전분, 일반옥수수전분과 소맥전분을 대체할 수 있을 것으로 판단된다. 수입전분 별 쌀전분의 대체 농도는 상이하였다. 한편 감자전분과 타피오카전분 등 서류 전분들은 쌀전분과 물성차이가 너무 크게 나서 쌀전분으로 대체가 어려웠다. 찰옥수수전분 농도 7.1%를 대체할 수 있는 찹쌀전분의 농도는 7.3%, 일반옥수수전분 농도 7.1%를 대체할 수 있는 고아미 쌀전분의 농도는 8.5%, 새고아미 쌀전분의 농도는 7.4%, 새미면

쌀전분의 농도는 6.3%로 측정되었다. 이는 아밀로오스 함량이 페이스트 형성 시 중요한 역할을 하여 아밀로오스 함량이 유사한 옥수수전분과 쌀전분에서 옥수수전분의 대체재로 쌀전분을 사용할 수 있는 것으로 사료된다. 고아미쌀, 새고아미쌀, 새미면쌀의 아밀로오스 함량은 유사하지만 일반옥수수전분을 대체할 수 있는 농도는 조금씩 차이가 있었다. 이는 페이스트 형성에 아밀로오스 함량이 중요한 역할을 하지만 아밀로오스 함량 이외에 팽윤력, 아밀로오스 사슬 등 전분의 고유 특성때문으로 사료된다. 다양한 농도에서 비교 시 참쌀전분은 찰옥수수전분 5.0-12.5%까지 대체할 수 있었지만, 고아미 쌀전분은 옥수수전분 5.0-7.5%까지만 대체할 수 있었다. 이 또한 전분 원료 자체 고유 특성 차이 때문으로 사료된다.

2. 변성전분 제조를 위한 수입원료 대체재로서 쌀전분 이용

구축된 쌀전분 대량생산 공정은 생전분용 쌀전분 이외에 단백질 함량이 약 1.5~3% 수준의 분획을 유의적으로 배출되는데, 이 분획의 활용도 탐색을 통해 쌀전분 생산원가를 낮출 수 있는 방안을 찾고자 하였다. 본 연구에서 선택한 방법은 화학적 변성전분의 원료로 활용하는 것이었다. 그래서 쌀전분의 단백질 함량에 따른 화학적 변성의 영향을 조사하였다.

2-1. 연구방법

가. 쌀전분의 화학적 변성

(1) 쌀전분 원료

화학적 변성처리를 위한 쌀전분은 대상(주)에서 공급받은 2017년도 국내산 백미(고미)로부터 알칼리침지법과 개선된 효소적 추출법을 이용하여 제조하였다. 또한 효소반응 후 단백질 층을 시약스폰으로 제거한 쌀전분과 단백질 층의 제거 없이 그대로 건조하여 제조한 쌀전분을 이용하였다.

(2) 히드록시프로필전분

이중자켓 반응조에 65% (v/v) 에탄올 수용액 100 mL와 0.3 g의 NaOH를 가하여 교반하면서 쌀전분(30 g, d.b)을 소량씩 첨가하여 분산하였다. 이 때 이중자켓 반응조의 온도는 5°C로 설정하였으며, 이중자켓 반응조에 연결된 냉각관에는 0°C의 무수에탄올이 흐르도록 하였다. 쌀전분을 모두 분산시킨 후 이중자켓 반응조를 밀봉하고 전분의 건량대비 15%의 propylene oxide를 septum을 통해 주사기를 이용하여 첨가하였으며, propylene oxide를 주입하는 시점부터 반응조의 온도를 50°C로 설정하여 24 h 동안 반응하였다. 24 h 후 반응물에 0.1 N HCl을 가하여 pH 5.5로 조정하고 원심분리(2500×g, 20 min)하여 상층액을 제거하였다. 회수된 전분 케이크에 50% (v/v) 에탄올 수용액을 가하여 분산시켜 10분간 교반하고 원심분리(2500×g, 20 min)하여 상층액을 제거하였다. 이와 같은 세척과정을 총 3회 반복하였다. 세척 후 얻은 전분 케이크를 무수에탄올에 분산시켜 30분간 교반하고 감압여과하여 전분을 회수하고, 45°C에서 24 h 동안

건조하여 히드록시프로필전분을 제조하였다.

(3) 초산전분

쌀전분(30 g, d.b)과 탈이온수(90 mL)을 혼합하여 상온에서 30분간 분산시키고 3% (w/v) NaOH 용액을 가하여 pH 8.5-9.0로 조정하였다. 분산물을 pH 8.0-8.5로 유지하며, 전분의 건량 대비 10%의 무수초산을 소량씩 첨가한 후 상온에서 30분간 추가로 반응시켜 pH 5.5-6.0으로 조정하였다. 반응물을 원심분리(2500×g, 20 min)를 하여 상층액을 제거하고, 탈이온수를 가하여 10분간 교반하고 원심분리하였다. 이와 같은 세척과정을 총 3회 반복하였다. 세척된 전분층을 무수에탄올에 분산시켜 30분간 교반한 후 감압여과하여 45°C에서 24 h 동안 건조하여 초산전분을 제조하였다(Sodhi & Singh, 2005).

(4) 화학적 변성전분의 반응성

(가) 히드록시프로필전분의 몰 치환도

히드록시프로필전분의 몰 치환도(molar degree of substitution, MS)는 식품첨가물공전 상에 공시된 방법(INS No.: 1450, 2018)에 따라 분석하였다. 변성전분(100 mg)을 정용플라스크(100 mL)에 직접 칭량한 후 1 N 황산 용액(25 mL)을 가하였다. 공시험은 변성전분의 제조에 사용된 생전분으로 하였다. 변성전분 현탁액을 끓는 수욕조에 넣어 투명한 용액이 될 때까지 가열한 후 20분간 방랭하고 탈이온수를 가하여 100 mL로 정용하였다. 필요시 시험용액을 히드록시프로필기가 4 mg 이하가 되도록 희석하였다. 희석된 변성전분 용액을 25 mL graduated test tube에 각각 1 mL씩 분취하여 찬물에 담근 상태에서 진한 황산 8 mL을 천천히 가하여 혼합하고 3분간 끓는 수욕조에 방치하였다. 이 후 얼음물로 옮겨 반응액을 방랭한 후 닌히드린 용액(3g의 ninhydrin을 5% sodium bisulfate 100 mL에 용해) 0.6 mL을 가하여 25°C의 수욕조에서 100분간 반응시켰다. 반응이 종료된 후 시험관에 진한 황산을 가하여 25 mL로 정용하고 혼합하여 5분간 상온에서 방치하고 590 nm에서 흡광도를 측정하였다. 프로필렌글리콜(99.9%)을 표준물질로 하여 동일한 방법으로 흡광도를 측정하여 표준곡선을 작성하였다. 히드록시프로필기의 함량은 아래의 계산식에 따라 결정한 후 Jyothi et al. (2007)의 계산식에 따라 히드록시프로필전분의 MS를 결정하였다.

$$\text{히드록시프로필기(\%)} = \frac{C \times 0.7763 \times 10 \times D}{\text{전분의 건조 중량}(mg, d.b)}$$

$$\text{몰 치환도} = \frac{\text{히드록시프로필기(\%)}}{100 - \text{히드록시프로필기(\%)} \times \frac{162}{59}}$$

(나) 초산전분의 치환도

초산전분의 치환도(degree of substitution, DS)는 식품첨가물공전에 공시된 방법(INS No.: 1440, 2018)에 따라 결정되었다. 변성전분(5 g, d.b)과 탈이온수(50 mL)를 200 mL 삼각플라스크에서 혼합하여 분산시킨 후 페놀프탈레인 지시액을 3-5방울 가하여 옅은 홍색이 될 때까지 0.1 N NaOH 용액으로 적정하였다. 계속해서 0.45 N NaOH 용액(25 mL)을 가하고 삼각플라스크를 밀봉한 후 30°C 이하의 온도에서 30분간 진탕하고, 0.2 N HCl 표준용액(Factor=1)으로 옅은 홍색이 사라질 때까지 적정하여 소비량(S)을 측정하였다. 공시험(B)은 0.45 N NaOH 용액 25 mL로 하였다. 아세틸기(%)는 아래의 계산식에 따라 결정한 후 Tupa et al. (2015)의 계산식을 이용하여 초산전분의 DS를 결정하였다.

$$\text{아세틸기(\%)} = \frac{(B-S) \times 0.0086 \times 100}{\text{초산전분 건조중량}(g, d.b)}$$

$$DS = \frac{162 \times \text{아세틸기(\%)}}{43.05 \times (100 - (43.05 - 1) \times \text{아세틸기(\%)})}$$

2-2. 연구내용

가. 화학적 변성전분의 조단백질 함량과 치환도

2017년 한국산 백미를 이용하여 알칼리 침지법(CARS), 개선된 효소법(IERS), 문헌상 효소법(CERS)과 선행된 효소법(PRRS, 본 연구 이전에 구축된 효소법)으로 제조된 쌀전분들과 이들의 변성전분(히드록시프로필전분과 초산전분)들의 조단백질 함량 및 치환도를 분석하여 Table 5-14에 제시하였다. CARS (0.1%), IERS (0.1-0.3%), CERS (0.2-0.5%), PRRS (1.7-3.0%) 순으로 낮은 조단백질 함량을 나타내었으며, PRRS를 제외한 CARS, IERS, CERS의 변성전분의 조단백 함량은 대조군과 비교하여 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 하지만 PRRS의 변성전분들은 이들의 대조군(3.0%)와 비교하여 히드록시프로필전분은 1.7%, 초산전분은 2.6%로 감소하였는데, 이는 단백질 함량이 높은 tailed starch층을 제거하지 않은 전분에 bulky한 치환기인 히드록시프로필기와 아세틸기가 치환되는 과정에서 전분의 수산기뿐만 아니라 단백질에도 치환되어 단백질의 용해도가 증가하여 변성전분 제조과정 중 제거되었기 때문으로 생각된다(Table 1-21).

Table 5-14. Crude protein content¹⁾, molar degree of substitution (MS)¹⁾, and degree of substitution (DS)¹⁾ of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations

| Starch preparation | Modification | Crude protein (%, d.b) | MS | DS |
|--------------------|--------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| CARS | Control | 0.1 | - | - |
| | Hydroxypropylation | 0.1 | 0.06±0.00 ^a | - |
| | Acetylation | 0.1 | - | 0.10±0.00 ^a |
| IERS | Control | 0.2 | - | - |
| | Hydroxypropylation | 0.1 | 0.05±0.00 ^a | - |
| | Acetylation | 0.3 | - | 0.10±0.00 ^a |
| CERS | Control | 0.4 | - | - |
| | Hydroxypropylation | 0.2 | 0.06±0.00 ^a | - |
| | Acetylation | 0.5 | - | 0.11±0.00 ^a |
| PRRS | Control | 3.0 | - | - |
| | Hydroxypropylation | 1.7 | 0.05±0.00 ^a | - |
| | Acetylation | 2.6 | - | 0.11±0.00 ^a |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

변성전분들의 치환도와 관련하여, 히드록시프로필화된 CARS, IERS, CERS, PRRS 전분들의 치환도는 0.05-0.06으로 나타났으며, 아세틸화된 CARS, IERS, CERS, PRRS 전분들의 치환도는 0.10-0.11로 전분들 간의 유의적인 차이가 나타나지 않았다. 따라서 단백질 함량은 변성전분의 치환도에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다(Table 1-21).

(2) 겉보기 아밀로오스 함량

4종류의 쌀전분과 이들의 변성전분(히드록시프로필전분과 초산전분)의 겉보기 아밀로오스 함량은 Table 5-15에 나타내었다. CARS, IERS, CERS의 경우 변성처리를 하지 않은 대조군과 비교하여 히드록시프로필전분과 초산전분의 아밀로오스 함량이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Shon et al. (2006)에 따르면 초산전분의 아밀로오스 함량이 감소하는 것은 아세틸기가 쌀전분의 수산기에 치환되면서 아밀로오스가 iodine과 amylose-iodine 복합체가 형성되는 것을 방해하기 때문이라 하였다. 따라서 히드록시프로필전분과 초산전분은 모두 bulky한 치환기가 결합된 아밀로오스 분자들이 iodine과 복합체를 형성하지 못하였기 때문에 아밀로오스 함량이 감소한 것으로 생각된다. 반면 변성처리하지 않은 단백질 함량이 높은 PRRS (15.4%)는 CARS (26.0%), IERS (25.1%), CERS (23.4%)보다 매우 낮은 아밀로오스 함량을 나타내었다. 이는 Table 10에서 관찰된 높은 단백질 함량을 가진 PRRS는 전분에 존재하는 단백질에 bulky한 치환기들이 우선적으로 치환되었기 때문으로 생각되어진다. 또한 PRRS의 히드록시프로필전분(21.6%)과 초산전분(16.9%)은 이들의 대조군(15.4%)과 비교하여 아밀로오스 함량이 유의적으로 증가하였

다. 이는 히드록시프로필기 및 초산기가 전분의 수산기뿐만 아니라 단백질에도 치환되었기 때문에 치환도가 다른 전분들과 동일하지만 상대적으로 아밀로오스 분자에 치환기들이 결합될 확률이 낮아져 아밀로오스 함량이 다른 변성전분들에 비해 높게 정량된 것으로 판단된다.

Table 5-15. Apparent amylose contents¹⁾ of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations

| Starch preparation | Modification | Amylose content (% db) |
|--------------------|--------------------|------------------------|
| CARS | Control | 26.0±0.7 ^a |
| | Hydroxypropylation | 20.0±0.1 ^{de} |
| | Acetylation | 18.9±0.4 ^e |
| IERS | Control | 25.1±0.1 ^a |
| | Hydroxypropylation | 19.5±0.1 ^{de} |
| | Acetylation | 17.0±0.1 ^f |
| CERS | Control | 23.4±0.3 ^b |
| | Hydroxypropylation | 21.0±0.5 ^{cd} |
| | Acetylation | 16.8±0.6 ^{fg} |
| PRRS | Control | 15.4±0.2 ^g |
| | Hydroxypropylation | 21.6±0.4 ^c |
| | Acetylation | 16.9±0.3 ^f |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

(3) 형태학적 특성

쌀전분 제조방법을 달리하여 제조된 쌀전분들과 이들의 변성전분들의 형태학적 특성을 주사전자현미경을 통해 관찰하여 Fig. 5-20에 나타내었다. 모든 쌀전분 입자는 쌀전분의 전형적인 입자구조인 다각형으로 관찰되었으며, 추출법과 변성처리에 의한 전분입자의 구조적인 변형은 관찰되지 않았다. Shon et al. (2006)과 Fu et al. (2019)에 따르면 각각 초산전분과 히드록시프로필전분의 합성에 따른 전분입자 표면의 부식이나 형태학적 차이는 관찰되지 않는다고 보고하였다. 또한 PRRS를 제외한 모든 쌀전분들에서 불순물들이 관찰되지 않았으며 단백질 함량이 높은 tailed starch 층을 제거하지 않은 PRRS에서만 단백질 잔여물이 관찰되었다(Fig. 5-20).

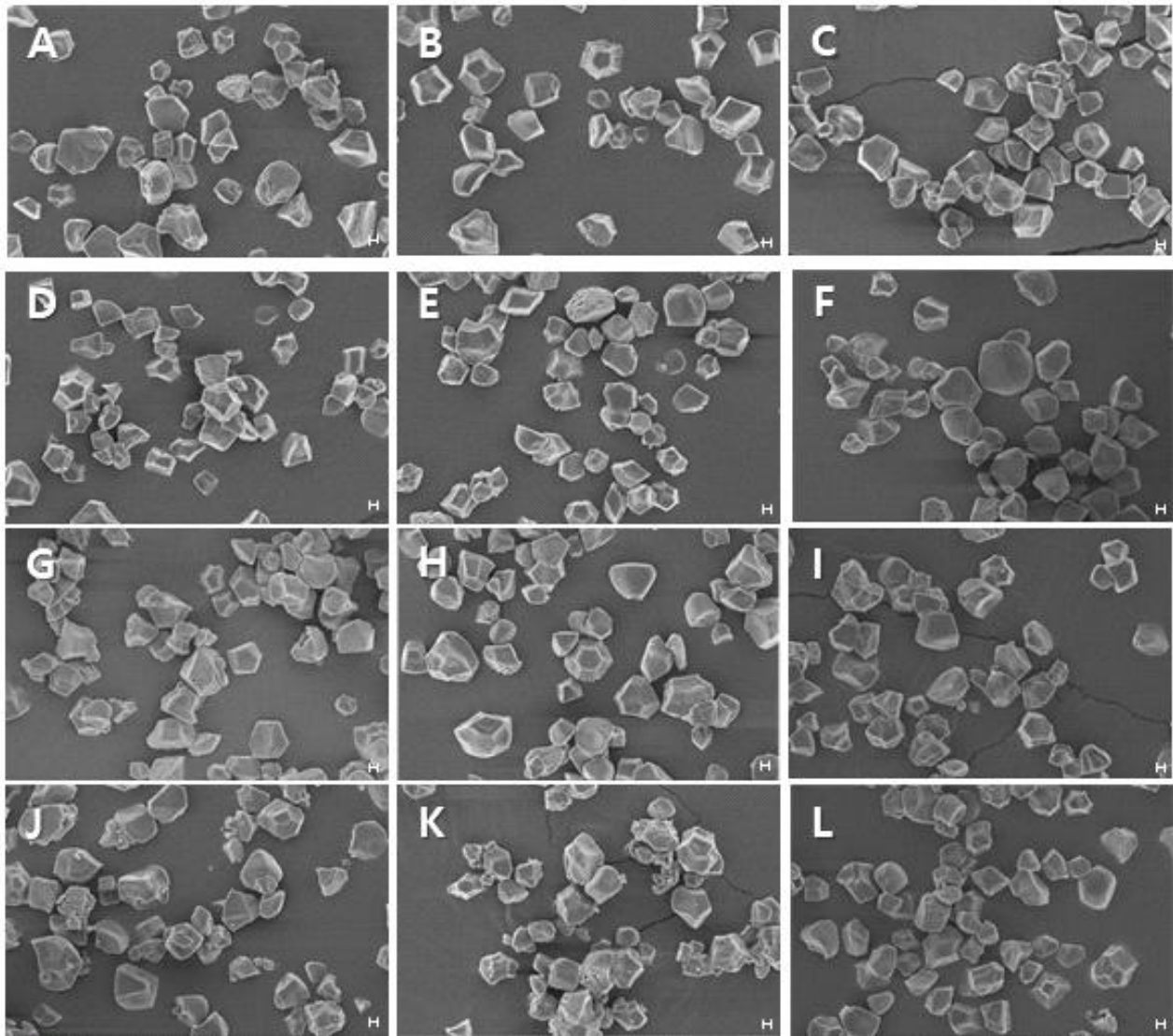


Fig. 5-20. Morphological properties of native (A, D, G, & J), hydroxypropylated (B, E, H, & K), and acetate (C, F, I, & L) rice starches prepared with CARS (A, B, & C), IERS (B, D, & F), CERS (G, H, & D) and PRRS (J, K, &L) (scale bar=1 μ m).

(4) X선 회절패턴 및 상대적 결정화도

쌀전분 제조방법을 달리하여 제조된 쌀전분들과 이들의 변성전분들의 X선 회절패턴과 상대적 결정도는 각각 Fig. 5-21와 Table 5-16에 나타내었다. X선 회절패턴은 전형적인 쌀전분의 A형 결정패턴을 나타내었다(Fig. 5-21).

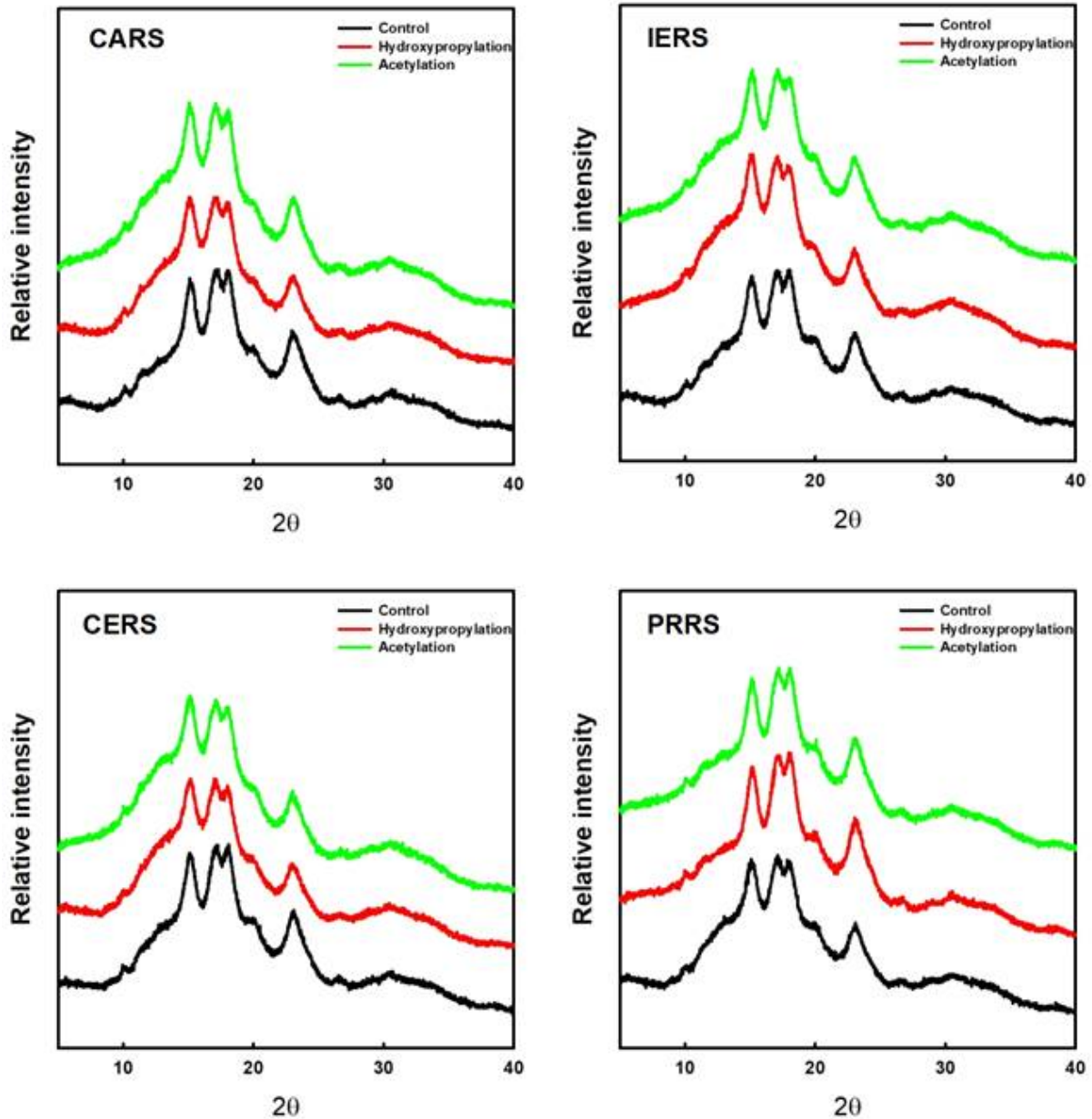


Fig. 5-21. X-ray diffraction patterns of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations.

CARS, IERS, PRRS 변성전분들의 상대적 결정화도는 대조군과 비교하여 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었다. Fu et al. (2019)과 Clussi et al. (2014)에 따르면 히드록시프로필전분과 초산전분의 결정성은 감소하는데 이는 각각의 bulky한 치환기 때문이라고 보고했다. 따라서 변성전분의 상대적 결정도가 감소한 이유는 히드록시프로필기와 아세틸기가 전분에 수산기에 치환되었기 때문으로 생각된다. 또한 CARS의 대조군(40.4%)와 비교하여 효소법으로 추출하여 annealing이 발생한 IERS (29.0%), CERS (24.9%), PRRS (27.8%)의 대조군의 상대적 결정도는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Zavareze and Dias (2011)에 따르면 annealing된 감자전분의 결정성이 감소하였으며, 이는 전분입자가 규칙성을 가지며 재배열됨에 따라 helical이 치밀하게 결합됨에 따라 결정사이의 공간이 발생하였기 때문이라고 보고하였다. 알칼리 침지법에 제조된

CARS의 변성전분과 효소법에 의해 제조된 IERS, CERS, PRRS의 변성전분들의 경우 히드록시프로필화전분은 24.3-27.9%, 초산전분은 23.0-25.4%로 상대적 결정도에 대한 큰 차이는 나타나지 않았다. 따라서 기존의 알칼리 침지법에 의해 제조된 변성전분과 비교하여 효소법에 의해 단백질 함량별로 제조된 변성전분들 사이의 큰 결정성 차이는 나타나지 않았다(Table 5-16).

Table 5-16. Relative crystallinities¹⁾ of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations

| Starch preparation | Modification | Relative crystallinity (%) |
|--------------------|--------------------|----------------------------|
| CARS | Control | 40.4±0.4 ^a |
| | Hydroxypropylation | 25.5±0.4 ^d |
| | Acetylation | 23.0±0.3 ^e |
| IERS | Control | 29.0±0.3 ^b |
| | Hydroxypropylation | 24.3±0.8 ^{de} |
| | Acetylation | 25.4±0.5 ^d |
| CERS | Control | 24.9±0.0 ^{de} |
| | Hydroxypropylation | 26.0±0.9 ^{cd} |
| | Acetylation | 24.9±0.5 ^{de} |
| PRRS | Control | 27.8±1.0 ^{bc} |
| | Hydroxypropylation | 27.9±0.0 ^{bc} |
| | Acetylation | 24.5±0.1 ^{de} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

(5) 용해도와 팽윤력

쌀전분 제조방법에 따른 쌀전분들과 이들의 변성전분들의 용해도와 팽윤력을 조사하였다 (Fig. 5-22). 용해도와 팽윤력은 각각 55, 70, 85, 100°C에서 측정하였으나, 100°C에서는 전분의 호화가 과도하게 진행되어 원심분리 후 상층액과 침전물 분리가 명확하게 일어나지 않았다. 그래서 100°C에서의 용해도와 팽윤력의 결과의 해석은 제외하였다. 55, 70, 85°C에서의 용해도를 관찰한 결과 온도가 증가함에 따라 용해도 및 팽윤력이 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 대조군과 비교하여 55°C에서 변성전분들의 용해도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 75°C에서는 대조군과 초산전분의 유의적 차이가 나타나지 않은 반면 히드록시프로필전분은 증가하였다. 또한 85°C에서는 대조군과 히드록시프로필전분의 유의적 차이는 나타나지 않았지만 초산전분은 유의적으로 낮은 수준을 나타내었다. 히드록시프로필전분과 초산전분은 55, 70°C에서 대조군보

다 높은 용해도를 나타내었는데 이는 전분의 수산기가 히드록시프로필기와 아세틸기로 치환됨에 따라 아밀로오스의 함량이 감소되어 쉽게 용해되었기 때문으로 생각된다(Jeong et al., 1993; Choi et al., 2011). 반면 히드록시프로필전분의 경우 85°C에서 대조군과 비교하여 용해도에 대한 유의적인 차이가 나타나지 않았으며, 초산전분은 유의적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 온도가 증가하게 되면서 전분입자의 구조가 파괴되어 bulky한 치환기가 전분입자의 용출을 방해한 것으로 판단된다. 한편 팽윤력은 55, 70, 85°C에서 모두 대조군과 비교하여 히드록시프로필전분, 초산전분 순으로 높게 관찰되었다. 온도가 증가함에 따라 전분입자 간의 결합력이 약해져 팽윤력이 증가하며(Lorenz and Hinze, 1976), 팽윤력은 전분입자의 완전성과 안정성이 증가할수록 감소한다고 보고되었다(Srichungwong et al., 2005). 따라서 변성전분의 팽윤력이 감소한 것은 치환기에 의한 전분입자의 완전성 및 안정성의 감소에 인한 것으로 생각된다.

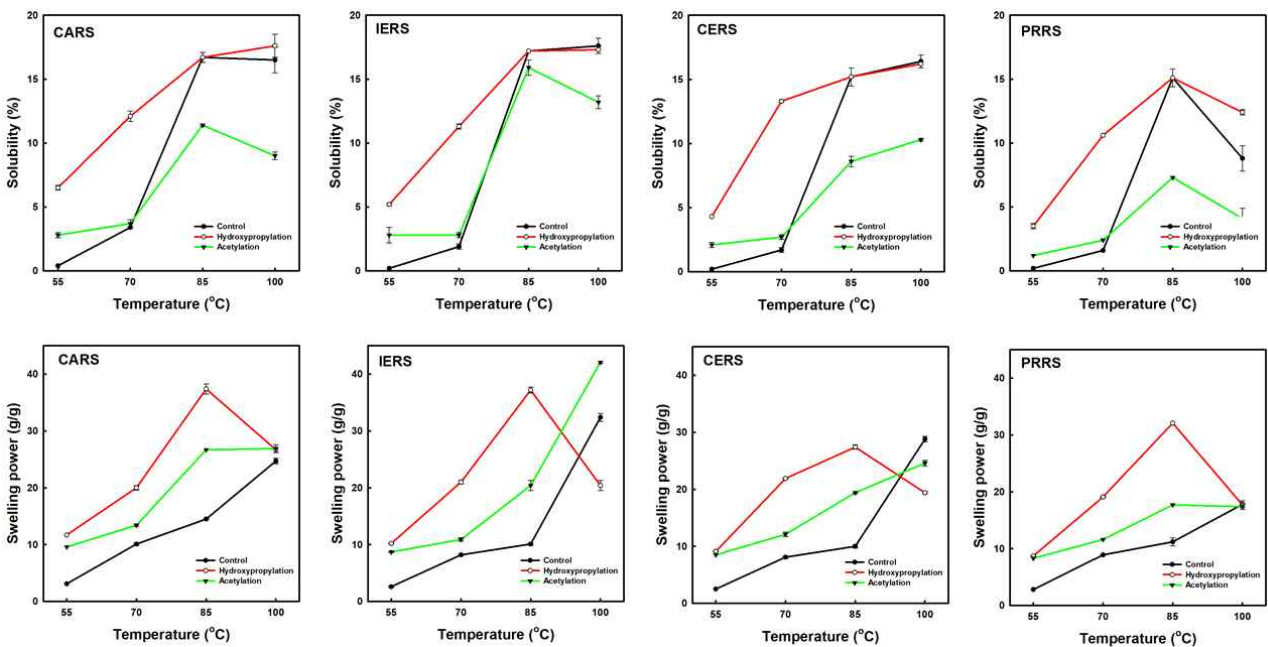


Fig. 5-22. Solubility and swelling power of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations.

(6) 호화특성

시차주사열량계를 이용하여 생전분들과 이들의 변성전분들의 호화 특성을 Tabel 5-17에 제시하였다. CARS, IERS, CERS, PRRS의 대조군의 호화개시온도(58.7-63.3°C)와 비교하여 변성전분은 CARS (48.7-49.3°C), IERS (54.2-54.6°C), CERS (54.5-55.3°C), PRRS (54.5-54.8°C)로 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 효소적 추출법으로 제조된 IERS, CERS, PRRS 간의 유의적 차이는 나타나지 않았다. 마찬가지로 대조군과 비교하여 변성전분의 호화최고온도와 호화종결온도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 히드록시프로필기와 아세틸기와 같은 bulky한 치환기가 전분의 수산기에 치환되었기 때문으로 생각된다. 또한 CARS와 비교하여 IERS, CERS, PRRS의 호화온도가 유사한 범위 내에 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. 한편 쌀 전분들의 호화엔탈피의 경우 CARS는 13.5-15.5 J/g, IERS는 12.1-14.1 J/g의 온도범위를 나타내

어 유의적인 차이가 관찰되지 않았다.

Table 5-17. Gelatinization properties¹⁾ of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations

| Starch preparation | Modification | Gelatinization temperature (°C) | | | Gelatinization enthalpy (J/g) |
|--------------------|--------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|
| | | Onset | Peak | End | |
| CARS | Control | 58.7±1.1 ^b | 64.9±0.4 ^b | 72.1±0.6 ^a | 15.4±0.1 ^a |
| | Hydroxypropylation | 49.3±0.3 ^c | 56.1±0.5 ^c | 66.0±0.1 ^b | 15.5±1.0 ^a |
| | Acetylation | 48.7±0.4 ^e | 56.2±0.2 ^e | 65.7±0.6 ^b | 13.5±0.1 ^{abc} |
| IERS | Control | 62.6±0.1 ^a | 66.4±0.2 ^a | 71.4±0.1 ^a | 12.1±1.4 ^{cd} |
| | Hydroxypropylation | 54.6±0.2 ^{cd} | 58.3±0.2 ^{cd} | 65.2±0.2 ^b | 14.1±0.3 ^{abc} |
| | Acetylation | 54.2±0.1 ^{cd} | 58.7±0.2 ^{cd} | 65.4±0.3 ^b | 12.4±0.2 ^{bcd} |
| CERS | Control | 63.3±0.1 ^a | 66.5±0.1 ^a | 71.7±0.1 ^a | 14.6±0.3 ^{ab} |
| | Hydroxypropylation | 55.3±0.1 ^{cd} | 58.7±0.0 ^{cd} | 65.6±0.1 ^b | 13.7±0.6 ^{abc} |
| | Acetylation | 54.5±0.3 ^c | 59.3±0.5 ^c | 65.9±0.4 ^b | 10.1±0.4 ^d |
| PRRS | Control | 63.2±0.1 ^a | 66.3±0.1 ^a | 71.3±0.1 ^a | 15.5±0.3 ^a |
| | Hydroxypropylation | 54.8±0.1 ^d | 58.2±0.1 ^d | 65.0±0.2 ^b | 12.7±0.4 ^{bc} |
| | Acetylation | 54.5±0.1 ^{cd} | 58.7±0.1 ^{cd} | 65.9±0.0 ^b | 12.3±0.5 ^{bcd} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

(7) 페이스팅 점도 특성

쌀전분 제조방법을 달리하여 제조된 쌀전분들과 이들의 변성전분들의 페이스팅 점도 프로파일은 Fig. 5-23에, 페이스팅 점도 특성은 Table 5-18에 나타내었다. 모든 쌀전분은 대조군과 비교하여 히드록시프로필전분과 초산전분의 페이스팅 점도 프로파일은 앞쪽에 형성되었다(Fig. 5-23). CARS, IERS, CERS, PRRS의 페이스팅 온도는 대조군들(89.7-95.9°C)과 비교하여 히드록시프로필전분들은 65.5-67.4°C, 초산전분들은 73.0-82.8°C내의 범위로 나타났으며, 최고점도는 대조군과 비교하여 변성전분이 증가하거나 유의적 차이가 관찰되지 않았다. 이는 치환기에 의해 전분의 수산기가 치환되면서 수소결합이 형성되고 전분분자들 사이의 회합(association)을 방해하였기 때문으로 생각되어진다. 또한 전분의 수산기에 치환됨에 따라 친수성을 띠는 특성을 변화시켜 물 분자와의 결합에 대하여 영향을 주는 것으로 판단된다(Shon et al., 2006). 한편

CARS와 IERS의 페이스팅 점도 프로파일이 유사하게 관찰되어진다. CARS는 알칼리 침지법으로 추출하여 염기성 용액에 침지됨에 따라 점도가 상승하여 팽윤된 상태이다. 이 때 IERS가 CARS와 유사한 페이스팅 점도 프로파일을 나타내는 것은 50°C에서 24 h 동안 효소반응을 진행 한 후 4°C에서 1주일 이상의 침지과정을 거친 개선된 효소법으로 추출되어 annealing이 오랜 시간에 걸쳐 진행되어 더 높은 수준으로 팽윤되었기 때문으로 생각된다.

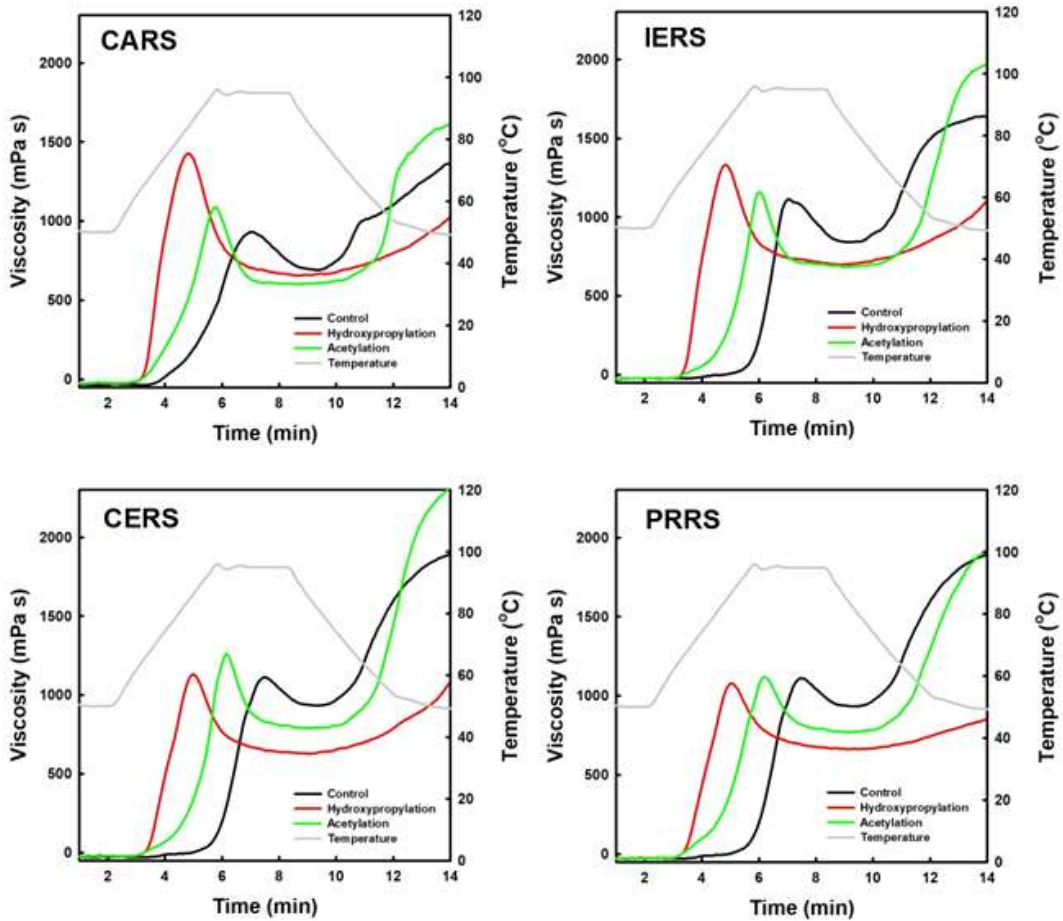


Fig. 5-23. Pasting viscosity profiles of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations.

Table 5-18. Pasting viscosity parameters¹⁾ of native and modified rice starches prepared with varied rice starch preparations

| Starch preparation | Modification | T _p ²⁾ (°C) | Pasting viscosity (mPa · s) | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | | Peak | Trough | Breakdown | Final | Setback |
| CARS | Control | 89.7±0.0 ^b | 932.0±46.7 ^d | 691.5±38.9 ^{defg} | 240.5±7.8 ^{ef} | 1366.5±23.3 ^{cd} | 675.0±62.2 ^f |
| | Hydroxypropylation | 65.5±0.1 ^e | 1427.5±17.7 ^a | 653.5±3.5 ^{fg} | 774.0±21.2 ^a | 1028.0±21.2 ^{de} | 374.5±4.7 ^g |
| | Acetylation | 73.0±2.8 ^d | 1087.0±63.6 ^c | 599.5±33.2 ^g | 487.5±30.4 ^c | 1607.5±102.5 ^{bc} | 1008.0±69.3 ^{cd} |
| IERS | Control | 95.3±0.2 ^a | 1112.5±12.0 ^c | 840.0±24.0 ^{bc} | 272.5±12.0 ^e | 1635.0±87.7 ^{bc} | 795.0±63.6 ^{ef} |
| | Hydroxypropylation | 66.2±0.1 ^e | 1331.5±3.5 ^{ab} | 698.5±13.4 ^{def} | 633.0±9.9 ^b | 1110.0±42.4 ^{de} | 511.5±29.0 ^g |
| | Acetylation | 82.4±1.2 ^c | 1159.0±4.2 ^c | 682.0±4.2 ^{efg} | 477.0±8.5 ^{cd} | 1968.0±15.6 ^{ab} | 1286.0±19.8 ^b |
| CERS | Control | 95.9±0.2 ^a | 1114.5±24.7 ^c | 932.5±20.5 ^{ab} | 182.0±4.2 ^f | 1893.0±77.8 ^b | 960.5±57.3 ^{de} |
| | Hydroxypropylation | 67.1±0.1 ^e | 1131.5±37.5 ^c | 628.0±21.2 ^{fg} | 503.5±16.3 ^c | 1082.0±15.6 ^{de} | 454.0±5.7 ^g |
| | Acetylation | 81.9±1.8 ^c | 1198.5±50.2 ^{bc} | 786.0±18.4 ^{cd} | 412.5±31.8 ^d | 2311.5±54.4 ^a | 1525.5±36.1 ^a |
| PRRS | Control | 94.2±0.6 ^a | 1074.0±26.9 ^c | 965.0±45.3 ^a | 109.0±18.4 ^g | 1841.5±34.6 ^b | 876.5±10.6 ^{de} |
| | Hydroxypropylation | 67.4±0.6 ^e | 1078.5±33.2 ^c | 663.5±13.4 ^{fg} | 415.0±19.8 ^d | 855.5±280.7 ^e | 355.5±36.1 ^g |
| | Acetylation | 82.8±0.6 ^c | 1067.0±28.3 ^{cd} | 68.0±18.4 ^{cde} | 299.0±9.9 ^e | 1923.5±60.1 ^b | 1155.5±41.7 ^{bc} |

¹⁾Mean values of three replicate measurements; values sharing the same lowercase letters within a column are not significantly different at $p < 0.05$.

²⁾Pasting temperature.

2-3. 요약 및 결론

○ 쌀전분 추출 시 발생하는 쌀전분의 부산물을 변성전분 제조의 원료로서 사용가능한지 알아보기 위해 각각 알칼리 침지법에 의해 제조된 쌀전분과 단백질 함량을 다양하게 설정하여 효소법으로 제조된 쌀전분들을 이용하여 각각 히드록시프로필전분과 초산전분을 제조하였다. CARS (알칼리 침지법에 의한 쌀전분), IERS (개선된 효소법에 의한 쌀전분), CERS (문헌상 효소법에 의한 쌀전분)의 대조군들과 이들 변성전분들 간의 단백질 함량에 대한 유의적인 차이는 관찰되지 않았지만, PRRS (효소법에 의해 단백질 함량이 높은 쌀전분)의 경우 변성전분들의 단백질 함량이 유의적으로 감소하였으나 다른 전분들에 비해 높은 수준을 나타내었다. 또한 변성전분들의 치환도에 대한 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 겔보기 아밀로오스 함량은 CARS, IERS, CERS는 대조군에 비해 변성전분이 유의적으로 감소하였지만, PRRS는 유의적으로 증가하였다. 이는 PRRS의 높은 단백질 함량에 의해 전분뿐만 아니라 단백질에도 bulky한 치환기들이 결합되었기 때문인 것 같다. 형태학적 특성을 관찰한 결과 화학적 변성처리에 의한 쌀전분들의 구조적인 변형은 관찰되지 않았다. 상대적 결정도는 CARS와 IERS의 변성전분이 대조군에 비해 유의적으로 감소하였다. 용해도와 팽윤력은 85°C에서 대조군에 비해 히드록시프로필전분은 유의적인 차이가 나타나지 않았지만, 초산전분을 유의적으로 감소하였으며, 변성전분들의 팽윤력은 대조군과 비교하여 유의적으로 증가하였다. 호화특성의 경우 변성전분들의 호화개시온도는 유의적으로 감소하였으며, 히드록시프로필전분의 호화엔탈피는 유의적인 차이가 나타나지 않은 반면, 초산전분은 유의적으로 감소

하였다. 페이스팅 점도는 대조군에 비해 변성전분들이 앞쪽에 형성되는 것을 관찰 할 수 있었다. 따라서 tailed starch층을 제거하지 않은 단백질 함량이 높은 PRRS의 변성전분이 기존의 알칼리 침지법에 의한 CARS의 변성전분들과의 물리화학적 특성차이가 관찰되어지지 않아 효소법의 적용 시 배출되는 부산물을 변성전분의 원료로 활용이 가능할 것으로 생각되어진다. 또한 더 높은 수준으로 실험을 진행할 경우 단백질 함량과 관계없는 유사한 수준에 도달할 것으로 판단된다.

3. 쌀전분과 생축매 반응을 활용한 클린라벨 전분당 개발 및 제품화 기술 구축

3-1. 연구방법

가. 쌀전분 기반 당류 소재 개발 및 제조공정 설계

(1) 당류 소재 제조 방법

본 실험에 사용된 쌀전분은 2017년 추청미로부터 추출한 전분을 사용하였다. 당류 제조를 위해 전분 유액을 건량 기준 40% 농도로 만든 후, 4% NaOH와 15% HCl을 사용하여 효소의 활성 pH로 pH를 조절하였다. pH가 조절된 전분 유액에 효소(α -amylase, Glucoamylase 등)를 첨가하여 액화 및 당화를 진행하였다. 이 후, 감압여과 하여 여과액을 취했으며, 여과액에 존재하는 이온물질을 제거하기 위해 정제하였다. 제품에 따라 이성화 과정, 농축 과정, Spray dry 과정을 거쳐 제품을 제조하였다(Fig. 5-24).

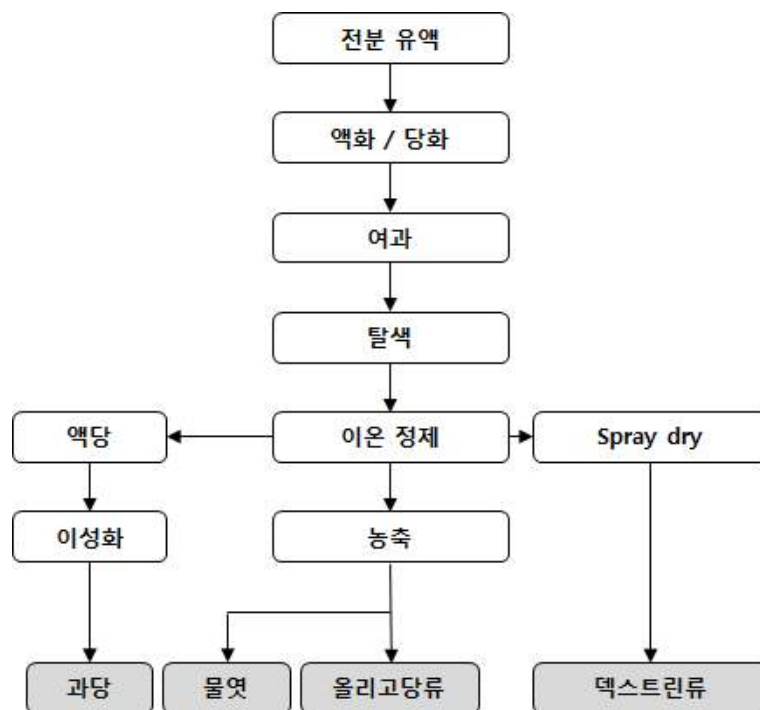


Fig. 5-24. Manufacturing process of rice starch sweetener

(2) 쌀전분 추출 부산물 활용 방안

본 실험은 쌀전분 추출 과정에서 발생하는 부산물인 Tailed 전분의 활용 방안을 모색하고자 진행하였다. Tailed 전분이란, 단백질과 전분이 결합되어 있는 부산물이다. 이 부산물은 쌀전분 추출 시 상당량 발생한다. 예를 들어, 쌀 원곡 1kg을 본 연구의 추출 방법으로 추출하면, 부산물은 약 300~400g 발생한다. 따라서 부산물의 고부가가치화를 위해 이를 활용한 실험을 진행하였다.

우선, 본 실험의 비교를 위해 쌀가루로부터 물엿과 쌀단백질을 생산하였다(Fig. 5-25). 추후에는 쌀가루 대신 쌀전분 추출 과정에서 나온 부산물을 가지고 실험을 진행하였다.

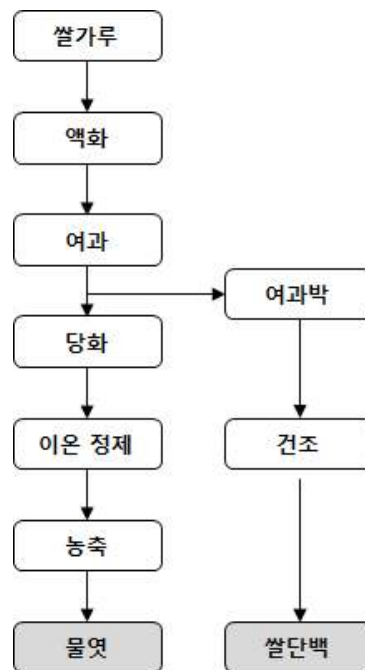


Fig. 5-25. Manufacturing process of rice starch sweetener and protein

나. 전분당 분석

(1) 조단백 측정

켈달법에 의해 분석을 시행하였다.

(2) 조회분 측정

시료를 도가니에 채취하여 550℃로 연소하여 유기물을 제거하고 잔존하는 무기물 무게를 측

정하여 회분함량을 구하였다.

(3) 전분가 측정

전분의 가수분해는 효소분해법으로 시행하였고 효소를 이용하여 순수한 전분을 수용성으로 전환시킨 후 고형분이나 적정법을 이용하여 전분량을 구하는 것이다. 여지를 100°C 에서 2시간 건조 후 데시케이터에 10분간 방냉하여 무게를 측정하였다. 시료를 분쇄하여 수분측정기를 이용하여 수분측정 후 시료를 약 2g을 칭량하여 삼각플라스크에 담았다. 순수 100ml 을 첨가 후 pH 6.0으로 조정하였다. 액화효소를 2ml 첨가 후 100°C 워터배스에 넣고 15분간 끓였다. 무게를 측정한 여지에 효소분해한 시료를 진공여과하고 잔류물을 순수로 세척하였다. 여과한 여지를 100°C 건조기에서 2시간 건조한 후 데시케이터에 10분간 방냉 후 무게를 측정하여 전분가를 계산하였다.

$$\text{전분가}(\%) = 1 - \frac{(\text{건조한 여지무게} - \text{공여지무게}) \times (100 - \text{수분})}{\text{시료무게}(DS\%)} \times 100$$

(4) 조지방 측정

Soxhlet 방법에 의해 분석을 시행하였다.

(5) 당조성 측정

제조된 당류 제품의 당조성(Degree of polymerisation, DP)을 측정하기 위해 HPLC를 사용하였다. 분석을 위해 사용 된 컬럼은 아래 표 1-1과 같다.

Table 5-19. List of columns for sugar composition analysis

| 제품명 | 크기 (mm) | 제조사 | 비고 |
|---------|---------|---------|--------|
| HPX-87C | 300*7.8 | BIO-RAD | 액당, 물엿 |
| HPX-42A | 300*7.8 | BIO-RAD | 텍스트린 |
| NH2 | 300*3.9 | WATERS | 올리고당 |

3-2. 연구결과

가. 쌀전분을 활용한 당류 소재 개발 및 제조공정 설계

Table 5-20는 쌀전분으로부터 생산된 당류 소재의 당 조성구격을 나타낸 표이다. 대체적으로 쌀 기반의 경우, 단당류와 이당류 함량이 옥수수 기반 당류 제품에 비해 낮게 나타났으나 현재 시판되는 제품 규격에 모두 적합하였다(Table 5-20). 따라서 현재 생산되는 옥수수 기반

당류 제품과 유사한 수준의 제품을 쌀 기반으로 생산 할 수 있을 것으로 보인다.

Table 5-20. Sugar compositions and specifications of starch sweetener products using rice starch

| 당조성(%) | 액당 | | 물엿 | | 말토덱스트린 | | 이소말토올리고당 | |
|---------|-------------|------|-------------|------|------------|------|------------------------------|--------|
| | 옥수수 | 쌀 | 옥수수 | 쌀 | 옥수수 | 쌀 | | |
| DE | - | - | - | - | | | | |
| DP 1 | 96.2 | 95.6 | 2.6 | 2.5 | 1.5 | 1.7 | | |
| DP 2 | 2.7 | 1.8 | 57.8 | 57.6 | 7.1 | 6.8 | | |
| DP 3 | 0.6 | 1.0 | 18.2 | 19.1 | 10.9 | 9.4 | | |
| DP 4 | 0.5 | 1.6 | 21.4 | 20.8 | 6.0 | 5.0 | | |
| DP 5 | - | | - | - | 7.2 | 6.8 | | |
| DP 6 | - | | - | - | 14.3 | 13.9 | | |
| DP 7 | - | | - | - | 10.2 | 9.7 | | |
| DP 8 이상 | - | | - | - | 42.8 | 46.7 | | |
| 규격 | DP 1 95% 이상 | | DP 2 50% 이상 | | DE 14~19.9 | | IMO 함량 (%) 58.8 | 54.8 |
| | | | | | | | 규격 | 50% 이상 |

쌀전분 추출 부산물 활용 방안을 위하여 먼저 쌀가루를 사용하여 제조 프로세스 표준을 설정하였다. Fig. 5-25의 방법을 토대로 제조한 쌀단백 및 쌀물엿의 조성은 표 1-3과 같다. 현재 시판되는 쌀단백질은 크게 산업용(조단백 함량 60% 이상)과 식품용(조단백 함량 80% 이상)으로 판매 되고 있다. 이 중, 산업용의 경우 본 제조 과정을 통해 손쉽게 생산될 수 있으나, 식품용의 경우 추가 정제를 통해 단백질의 함량을 올려야 한다는 것을 알 수 있었다. 또한 물엿의 경우, 현재 시판되는 물엿의 DP 2 함량이 50% 이상 이다. 본 제조 과정을 통해 생산된 쌀물엿의 DP 2는 50.2%(Table 5-21 참고)로 쌀전분으로부터 생산된 물엿(57.6%, Table 5-20 참고) 보다는 낮으나 생산적인 측면에서 보았을 때, 제품화가 가능할 것으로 보여 진다.

Table 5-21. Utilization of by-products - Rice protein and rice starch

| 쌀단백질 조성 결과(%) | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|----|
| 전분가 | 조단백 | 조지방 | 조회분 | 기타 |
| 32 | 61 | 4 | 1 | 2 |

| 쌀물엿 당 조성 결과(%) | | | |
|----------------|------|------|-------|
| DP 1 | DP 2 | DP 3 | DP 4+ |
| 2.1 | 50.2 | 23.2 | 24.5 |

쌀전분 추출부터 당류 제품(액당, 물엿, 이소말토올리고당, 말토덱스트린)을 생산하는 제조 공정을 종합하여 그림 1-3과 같이 나타내었다. 우선 쌀전분을 추출하는 과정에서 전분과 부산물이 생성된다. 이렇게 제조된 쌀전분은 40% 농도로 유액을 제조한 후, 액화 및 당화 시켜 쌀전분 기반 당류 제품을 생산할 수 있었다. 이렇게 생산된 당류 제품은 기존 옥수수 기반 당류 제품과 유사한 공정 수준과 당 조성을 가지는 것으로 나타났다. 이와 더불어 전분 이외에 발생되는 부산물인 Tailed 전분은 따로 회수하여 쌀물엿과 쌀단백질을 생산할 수 있을 것으로 보인다.

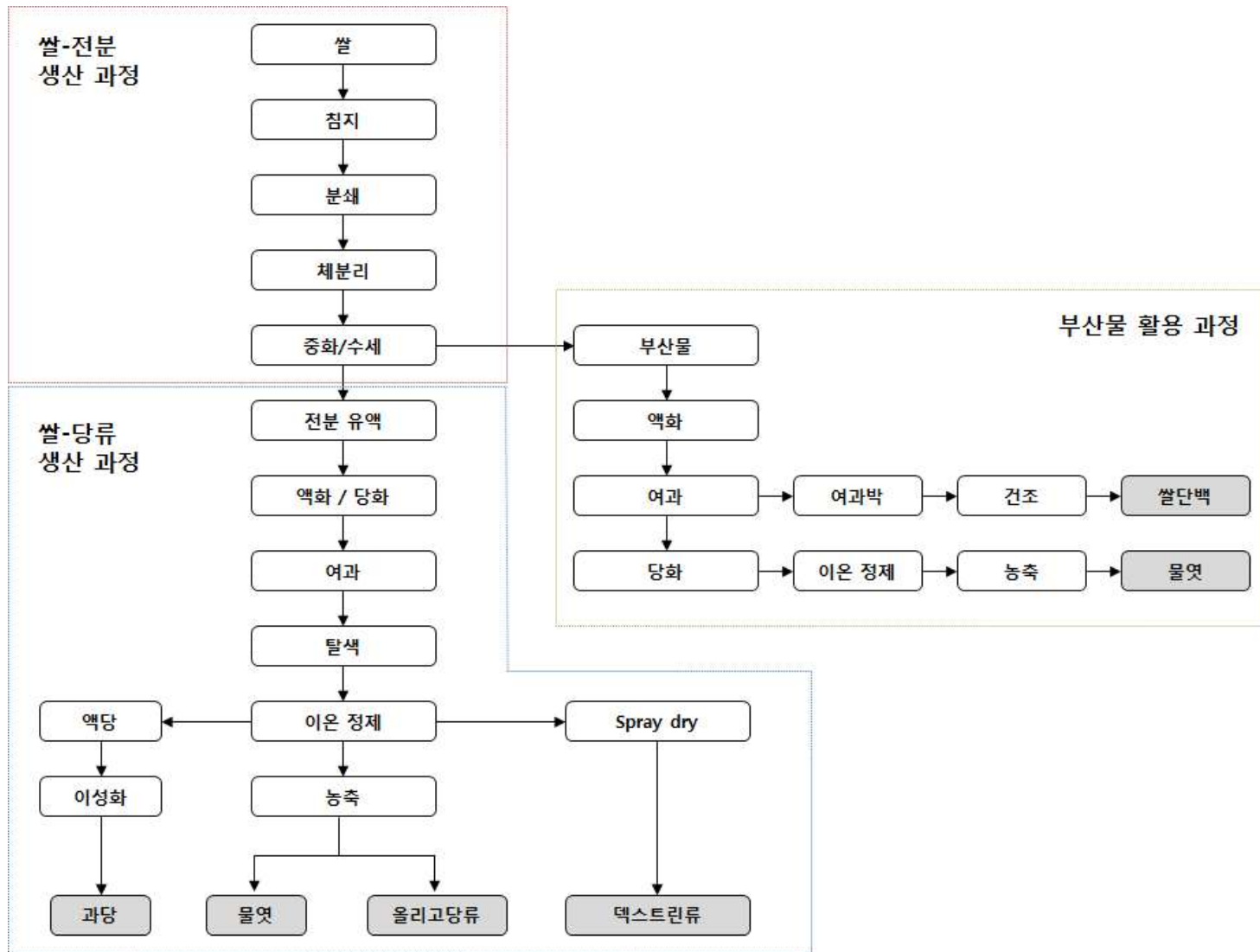


Fig. 5-26. Manufacturing Process Comprehensive Flow Chart

나. 경제성 분석

경제성 분석에 앞서 당류 생산에 쓰이는 쌀전분의 제조원가를 예상해 보기 위해 양곡관리법 시행령을 참고하여 정부관리양곡(고미)의 판매가격 추이(Fig. 5-27)를 알아보았다.



Fig. 5-27. Government-managed grain sales price trend

국내 고미는 2012년부터 꾸준히 증가하여 2019년 현재 KG 당 2,275원 까지 증가하였다. 반면, 수입산 고미는 장립종이 가장 저렴하였는데 최근 4년간 KG 당 491원으로 판매가격이 일정하였다. 본 경제성 분석에는 국내 고미와 수입산 고미의 최근 3개년 판매가격의 평균값(국내: 1,825 원/KG, 수입: 491원/KG)을 활용하여 당류 제품의 예상 판매가를 산정하였다.

Table 5-22는 쌀전분을 활용한 당류 제품의 예상 판매가를 나타낸 표이다. 앞서 알아본 제조 공정 설계를 토대로 연간 3만톤 생산을 가정하여 이익률(GP 및 OP) 45%로 계상하여 산출하였다. 이 때, 설비투자비 및 부제품 공제는 고려하지 않았다.

Table 5-22. Estimated sales of starch sweetener products using rice starch

| 제품명 | 옥수수 기반 | 국내 고미 기반 | 수입 고미 기반 |
|----------|--------|-------------|-------------|
| 일반과당 | 750 | 3,000~3,300 | 1,100~1,300 |
| 고과당 | 800 | 3,150~3,350 | 1,150~1,350 |
| 물엿 | 950 | 3,200~3,400 | 1,200~1,400 |
| 말토덱스트린 | 1,500 | 5,300~5,500 | 1,950~2,150 |
| 이소말토올리고당 | 900 | 4,000~4,200 | 1,270~1,470 |

쌀전분 기반 당류 제품의 경우 주재료(전분)의 가격이 비싸 예상 판매가가 높게 나타났다. 옥수수 가격은 현재 KG 당 200~300원으로 형성되어 있어 옥수수 기반의 당류 제품과 경쟁하기는 힘들 것으로 보인다. 반면, 현재 시판 중인 쌀조청의 경우, 제조사에 따라 가격이 다르지만 KG 당 2,650~5,500원에 판매되고 있어 쌀전분 기반 당류 제품과 가격대가 유사한 것을 알 수 있었다. 쌀조청은 물엿의 구성과 유사하나 단당류가 높은 것이 특징이다(Table 5-23).

Table 5-23. Proportion of rice starch syrup and grain syrup

| 당조성(%) | DP1 | DP2 | DP3 | DP4 이상 |
|--------|------|------|------|--------|
| 쌀물엿 | 2.5 | 57.6 | 19.1 | 20.8 |
| 쌀조청 | 19.3 | 53.2 | 13.1 | 14.4 |

다. 쌀 전분 소재 SWOT 분석 및 마케팅 전략 구축



Fig. 5-28. SWOT analysis of rice starch ingredients

쌀전분 가격 경쟁력에 대한 리스크를 극복하기 위한 전략을 크게 두 방향으로 모색하였다. 먼저, 쌀전분의 원료로 쉐미를 추가하여 생산원가를 낮추고자 하였으며, 쌀전분 생산시 부산물로 배출되는 고단백질층과 tailed starch층을 변성전분 원료로 사용하여 생산원가를 낮추고자 하였다. 또한 기존 옥수수전분이 사용되는 가공식품에 본 연구를 통해 개발된 쌀전분을 적용하여 가공적성 및 품질평가를 통해 옥수수전분 사용시 보다 우수한 점을 찾아 이를 쌀전분의 판매를 위한 홍보 자료 등으로 활용할 계획이다. 현재 우리밀스넥社 등의 식품회사에 샘플을 보내어 필드테스트가 진행중이다. 고부가가치 전략으로는 식품분야 뿐만 아니라 비교적 고단가로 원료시장이 형성된 화장품 원료로의 판촉 가능성을 검토하고, 쌀전분이 기타 전분류들에 비해

입자 사이즈가 작고, 부드러운 장점을 살려 파우더 소재로서의 활용 가능성도 검토하였다. 이를 통해 화장품 회사인 코스맥스社 등에 쌀전분 기술자료를 제공하고, 필드 테스트를 진행하였다.

라. 쌀전분 자사 생산의 한계 극복 방안

우선, 자사 공장에서 사용하는 옥수수 전분 생산 방법(알칼리 침지법)으로 쌀전분을 생산할 시 수율이 현저히 감소하였다. 쌀전분은 입자가 매우 작아(2~7 μm) 원심분리로 단백질을 제거하면 쌀전분이 단백질에 갇혀 함께 제거되기 때문이다. 따라서, 이를 개선하기 위해서는 본 연구를 통해 개발한 단백질 분해 효소를 사용한 단백질 제거 방법이 사용되어야 한다. 하지만 자사 공장에서 이러한 방법으로 쌀전분을 생산하기 위해서는 생산라인의 추가 및 변경이 필요하다. 현재로서는, 많은 금액에 소요되는 설비 투자를 하기에 국내 쌀 가격의 지속적 상승 및 수급 불안정성으로 경제성이 떨어진다는 결론에 도달하였다.

▶ 옥수수전분



▶ 쌀전분

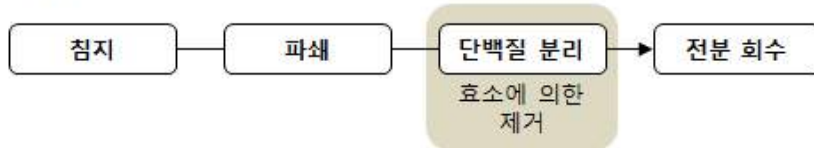


Fig. 5-29. Differences in the manufacturing process of corn starch and rice starch

구체적으로 2차년도에 대상(주)의 군산공장시설에 쌀전분 생산을 검토하였으나, 공장 파쇄 규모(옥수수 3천톤/일)가 너무 크고, 개발된 쌀전분 생산 공정이 현재의 시설에는 적합하지 않은 점을 공장 관계자들을 통해 재차 확인 하였다. 보다 자세히 살펴보자면, 대상(주) 공장에 설치된 옥수수 침지 탱크는 SO₂를 사용하며, 개발된 쌀 전분은 클린라벨 생산 공정으로 효소를 사용하여 침지하는 방법임을 고려할 때, 약품 및 원재료의 교차오염이 불가피 할 것으로 판단 되었다. 또한 사용 중인 옥수수 단백질 분리기 타입이 전분 입자의 크기가 미세한 쌀 전분 추출에는 적합하지 않았다.

옥수수전분에 비해 쌀전분 시장 규모가 대단히 작은 점을 고려할 때, 대상(주) 공장의 현재 설비로는, 과제를 통해 개발된 쌀전분 생산 공정을 도입한 대규모 생산이 경제적이지 않다고 판단하여 적용이 불가함을 확인하였다.

그래서 쌀전분을 소규모로 생산할 수 있으며, 개발된 쌀전분 생산공정의 모든 부분들이 적용 가능한 힐링습농장 영농조합법인에서 OEM 방식으로 쌀전분을 생산하고, 우선적으로 국내의 전분 시장에 쌀전분을 출시하였다. 이를 통해 쌀전분의 국내 시장 규모와 성장 추이, 수요처

및 수요량 등에 대한 경제성 분석을 통해 생산규모를 확대하고자 한다.

3-3 요약 및 결론

- 쌀전분을 활용한 액당(포도당, 과당), 물엿, 이소말토올리고당, 말토텍스트린의 제조 공정을 확립 하였다.
- 옥수수 기반 당류 제품과 당 조성을 비교해 보았을 때, 단당류와 이당류 함량이 쌀전분에서 낮게 나타났다.
- 쌀전분을 활용한 당류 제품의 가격은 옥수수 기반 제품 보다 상당히 비싼 것으로 나타났지만 일부 고가로 형성된 수제 쌀조청(5,000원 대)과의 가격 경쟁성은 가능할 것으로 보인다.
- 쌀전분의 마케팅 및 판매전략으로 비교적 고단가의 원료시장이 형성된 화장품 원료로의 판촉 가능성을 검토하고, 화장품 회사를 통한 필드 테스트를 진행하였다.
- 현재 상황으로는 쌀전분의 자사 생산에 한계점이 존재하며, 이를 극복하기 위해 우선적으로 기술이전을 통해 힐링습농장 영농조합법인에서 OEM 방식으로 쌀전분을 생산 및 판매하고 있으며, 지속적인 판촉 활동을 통해 점진적으로 시장규모를 확대하는 전략을 수행 중이다.

4. 쌀 전분 소재 사업화 전략 구축

국내 쌀 가격 및 수급 상황에 따라 두 가지 시나리오로 사업화 전략을 구축하였다. 먼저 쌀 가격이 현 수준에서 하향 안정화된다면 기존에 수립한 전략을 지속적으로 수행할 것이며, 현 수준 이상으로 원가가 계속 높게 유지된다면 식품용으로는 가격 경쟁력을 확보하는 것이 어렵기 때문에 고단가 판매 가능 분야인 화장품 소재에 주력하는 사업화 전략으로 선회하여 진행할 것이다.

4-1 기존 전략

- 물리적 또는 효소적 가공기술 기반의 클린 라벨 소재가 현재의 전분 소재 트렌드이며 가공 적성 또한 기존 화학적 변성전분과 동일함을 홍보하여 연구개발자의 관심 유도
- 개발된 소재들을 청정원 등 자사 브랜드에 우선 적용을 통한 실 적용 사례 마련 및 홍보에 이용
- 참여한 각 연구 기관 및 당사 응용연구 역량 활용 개발된 소재에 대한 적용 레시피, 가공 적성 등 응용 solution 개발
- 국내외 학술대회 및 전시회, 박람회 참가를 통한 쌀 유래 클린라벨 소재에 대한 마케팅 활동
- 응용연구 자료를 활용한 국내외 식품 및 건강기능성 식품 연구개발자에 대한 판촉 활용
- Non-GMO 소재인 쌀의 장점 적극 홍보
- 국내 식품업체 소재로 적용
- 해외 사업기지(생산, 영업) 활용 수출 또는 현지 생산 가능

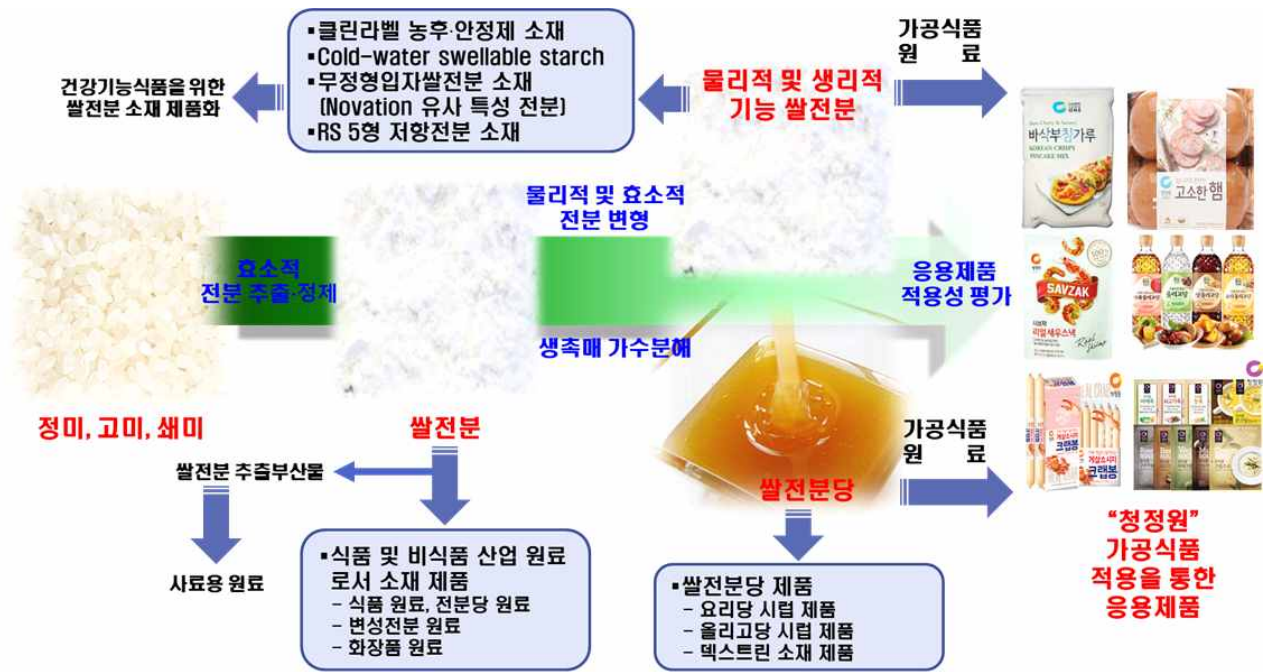


Fig. 5-30. Strategies for commercialization of rice starch ingredients

가. 단계별 전략

Table 5-23. Step-by-step commercialization strategy

| 구분 | 내용 | 비고 |
|-----|---------------------------------|---------------------------|
| 1단계 | 홍보, 마케팅 통한 쌀전분, 쌀전분소재 인지도 향상 | 전시회, 소규모 세미나 등 |
| 2단계 | 국내 Target 업체 적용 및 매출 | TM, Solution, Application |
| 3단계 | Global 化 (해외 거점 이용 수출 또는 현지 생산) | TM, Solution, Application |

나. 제조원가 및 GP율 추정

Table 5-24. Estimation of manufacturing cost and GP rate

| 구분 | 쌀전분 | 쌀 클린라벨 소재 |
|------------|-----------|--------------|
| 제조원가(원/kg) | 450 | 대량생산 적용 후 추정 |
| 판매가(원/kg) | 500~2,000 | 3,000~4,000 |
| GP율(%) | 10~76 | 제조원가 추정 후 예상 |

4-2 신규 전략

가. 시장 조사

(1) 화장품 완제 시장 분석

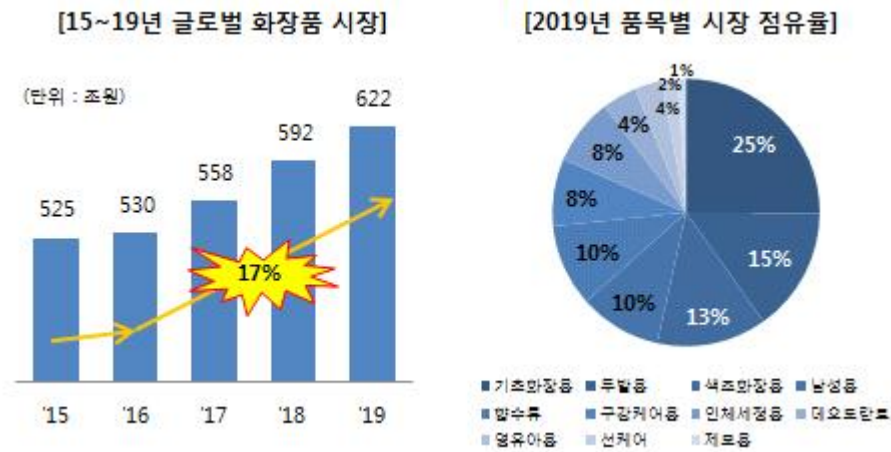


Fig. 5-30. Global cosmetics market size

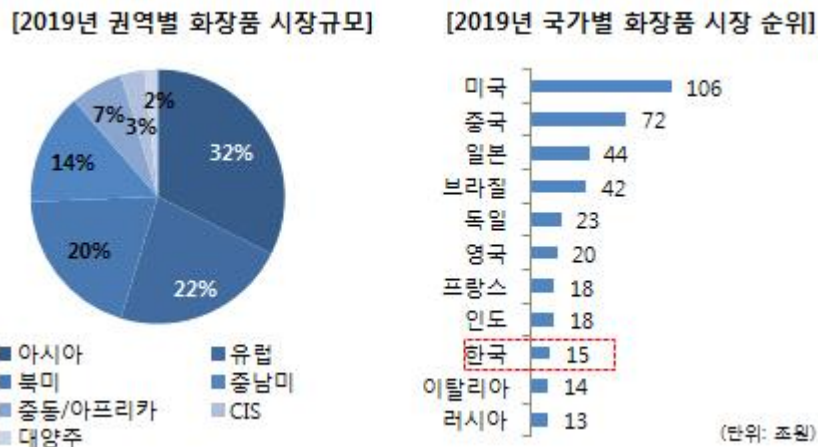


Fig. 5-31. Regional and national cosmetics market size

- 글로벌 화장품 시장은 2016년 전 : 저성장 / 2016년 후 : 고성장
- 중국, 인도 등 신흥시장의 매출확대(연 5% 성장, 2016~2019년)
- 권역별로는 아시아 지역의 시장규모가 가장 큼(신규 중산층의 증가)
- 향후 성장 가능성 가장 클 것으로 예상
- 기존의 큰 시장의 축소(일본, 독일, 영국, 프랑스 등)
- 신흥시장 확대(중국, 인도, 브라질, 러시아)
- 신흥시장의 성장과 함께 글로벌 화장품 브랜드의 파워가 커짐
- 프리미엄 제품에 대한 소비자 선호도 높음(특히, 신흥시장)
- 권역 및 국가별 소비자 니즈 대응 수월

Table 5-26. Sales ranking by global cosmetics company

| 순위 | 기업명 | 대표제품 | 국가 | 매출액 (조원) |
|----|---------------|---|------|-------------|
| 1 | L'Oreal | L'Oreal, Maybelline, Lancome, | 프랑스 | 36.0 |
| 2 | Unilever | Dove, PONS, AHC | 네덜란드 | 25.4 |
| 3 | Estee Lauder | Estée Lauder, Bobbi Brown, M-A-C | 미국 | 16.1 |
| 4 | P&G | Gillette, SK-II, Pantene | 미국 | 15.0 |
| 5 | Shiseido | Shiseido | 일본 | 10.9 |
| 6 | Coty | COTY, Cover Girl | 미국 | 10.3 |
| 7 | Louis vuitton | Christian Dior, Benefit, MAKE UP FOR EVER | 프랑스 | 8.1 |
| 8 | Beiersdorf | Nivea, Eucerin, La prairie | 독일 | 7.5 |
| 9 | Chanel | Chanel | 프랑스 | 7.4 |
| 10 | Kao | Biore, KANEBO | 일본 | 6.4 |
| 11 | L-Brands | Bath & Body Works | 미국 | 6.3 |
| 12 | Amorepacific | Sulwhasoo, Innisfree, ETUDE | 한국 | 6.0 |

(2) 화장품용 전분 국내외 최근 동향

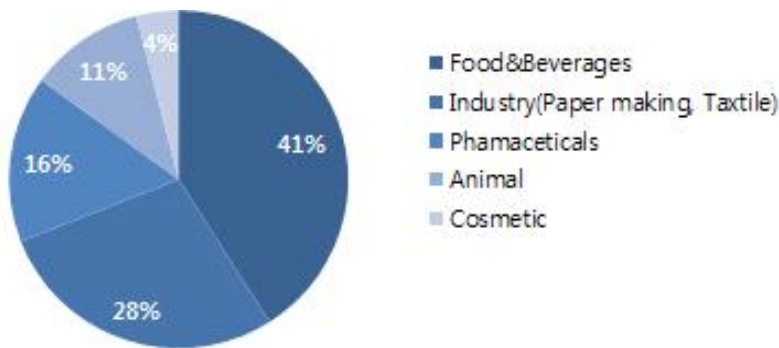


Fig. 5-31. Percentage of use by industry in the global modified starch market in 2020



Fig. 5-32. Growth of metamorphic starch market for cosmetics (estimated)

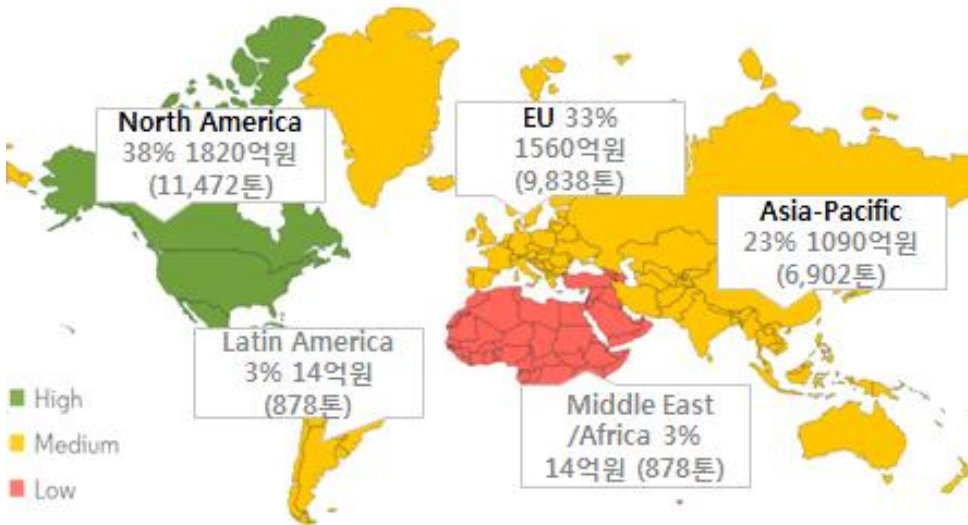


Fig. 5-31. Use of modified starch for cosmetics by global region (2020)

- 글로벌 변성전분 시장규모 : 11.88조원
- 식품, 음료에서 가장 많이 사용됨 : 4.87조원
- 산업용 3.33조원 / 제약용 1.90조원 / 사료용 1.31조원
- 화장품용 전분 시장 0.48조원(4%) → 29,968톤(15,857원/kg)
- 19년 한국 화장품 원료 수입 : 7,100억원
- 19년 화장품용 전분 비중 : 12억원 (0.2%)
- 국내 주요 사용업체 : A社, S社 등

(3) 글로벌 전분 업체 화장품용 전분 최근 동향

- 글로벌 전분업체 점증, 유화, 발수 성능을 갖는 변성전분 제품 보유
- 화장품 원료 유통업체와 파트너십을 통한 시장 확대
- 업체별로 강점/특징을 강조한 제품 등장

나. 당사 및 글로벌 전분사 제품 개발 트렌드 분석 및 전략

- 당사의 화장품 grade 전분 제품은 글로벌 I社, C社, R社의 화장품 원료 리스트와 대부분 일치함
- 당사의 기술 보유 제품도 글로벌 A社, I社 전분 리스트와 일치함
- 19년부터 업체별로 차별화된 제품을 개발하는 트렌드 형성 중
- 당사 화장품용 전분 개발 방향은 현재 국내 화장품용 전분 시장을 과점(85%)하고 있는 N社와의 협의에 따라 우선 설정되어야 한다고 봄
- 더 나아가, 수출을 위해서는 기존 글로벌 제품과 동일 물성의 제품 및 당사만의 특별한 제품 개발이 동시에 이루어져야 함
- 접근 가능한 화장품 원료 인증을 통한 소재 글로벌화 병행 또한 필요함

다. 화장품용 쌀전분 사업화 목표 및 추진 계획

Table 5-27. Study on the application of rice starch for cosmetics and the goal of quality improvement

| 목표 | | 내용 | 비고 |
|------|----------------------------|---|-------------|
| 응용연구 | 화장품용 쌀전분 적용 화장품 제형 레시피 확보 | 크림, 폼클렌징, 샴푸 | 대외협력 (B社 등) |
| | 화장품용 쌀전분 응용연구를 통한 응용데이터 확보 | 증점제 기초물성 및 응용 물성 - pH별, 함량별 점도 패턴 등 - 타원료와의 상용성 등 | - |
| 품질개선 | 화장품용 쌀전분 품질개선 | 고농도 점도 개선 F/T 안정성 전/후 점도 편차 개선 등 | - |

Table 5-28. Plan to commercialize rice starch for cosmetics

| 과제 추진 전략 | 1기 RM | 2기 RM | 비고 (변경사유 등) |
|--|-------|-------|---------------------------|
| 화장품용 쌀전분 개발완료 | 2021 | 2022 | |
| 수요처 테스트 마케팅 지원 | 2022 | 2023 | |
| 화장품용 쌀전분 응용연구 업체 피드백을 통한 물성 개선 제품 출시 | 2022 | 2023 | 수요처 요구 물성 확보 고려한 기간 변경 |
| 화장품용 쌀전분 계열화 | - | 2024 | |

제6절. 연구개발성과

1. 논문게재 성과

| 번호 | 논문명 | 저자명 | 학술지명 | Vol.(No.) | 국내외 구분 | 논문게재일 | SCI여부 |
|----|--|---|--------------------|--------------------|--------|----------|-------|
| 1 | 단백질분해효소에 의한 쌀가루로부터 쌀전분의 분리 및 물리화학적 특성 | 김이재, 오지원, 김현석 | 산업식품공학 | 23(3) | 국내 | 2019.08. | 비SCI |
| 2 | 열수 온도, 에탄올 비율, 추출방법에 따른 마(<i>Dioscorea batatas</i>)의 기능성 및 특성 연구 | 김재용, 금준석, 박종대, 성정민, 최윤상, 최현욱 | 한국산업식품공학 | 23(2) p.125-133 | 국내 | 2019.05 | 비SCI |
| 3 | Solid-phase microextraction arrow for the volatile organic compounds in soy sauce | JY Lee, WS Kim, YY Lee, YS Choi, HW Choi, HW Jang | J. Separation Sci. | 42(18) p.1-7 | 국외 | 2019.09 | SCI |
| 4 | Preparation and characterization of self-assembled short-chain glucan aggregates (SCGAs) derived from various starches | SM Oh, CS Park, YR Kim, MY Baik | Food Hydrocolloids | 114 (2021) | 국외 | 2020.12 | SCI |
| 5 | Starch Retrogradation in Rice Cake: Influences of Sucrose Stearate and Glycerol | SM Oh, HD Choi, HW Choi, MY Baik | Foods | 9(1737) | 국외 | 2020.11 | SCI |

2. 특허성과

| 번호 | 특허명 | 출원인 | 출원번호 | 출원일 | 출원국 |
|----|---|--------------------|-----------------|-------------|------|
| 1 | 에탄올 및 초고압을 이용한 무정형 입자 전분의 제조방법 | 경희대학교 산학협력단 | 10-2019-0111967 | 2019.09.10. | 대한민국 |
| 2 | 입자 크기 조절이 가능한 나노-마이크로 녹말 입자의 제조 방법 | 경희대학교 산학협력단 | 10-2019-0113961 | 2019.09.17. | 대한민국 |
| 3 | 침수형 자외선 조사 처리에 의한 클린라벨 전분의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 클린라벨 전분 | 경기대학교 산학협력단, 대상(주) | 10-2019-0130866 | 2019.10.22. | 대한민국 |
| 4 | 입자 크기 조절이 가능한 | 경희대학교 | 10-2020-0036649 | 2020.03.26. | 대한민국 |

| | | | | | |
|--|----------------------|-------|--|--|--|
| | 나노-마이크로 녹말 입자의 제조 방법 | 산학협력단 | | | |
|--|----------------------|-------|--|--|--|

3. 기술거래(이전) 성과

| 번호 | 기술이전 유형 | 기술실시계약명 | 기술실시 대상기관 | 기술실시 발생일자 | 기술료 (징수년도) |
|----|----------|---|--------------|------------|-------------|
| 1 | 노하우기술이전 | 단백질분해효소를 이용한 쌀전분 추출정제 방법에 대한 노하우 기술이전 | 힐림숨농장 영농조합법인 | 2019.08.01 | 11,000,000원 |
| 2 | 출원특허지분양도 | 침수형 자외선 조사 처리에 의한 클린라벨 전분의 제조방법 및 상기 방법으로 제조된 클린라벨 전분 | 대상(주) | 2020.06.01 | 5,000,000원 |

4. 사업화성과 및 매출실적

○ 사업화 성과 : 제품화 4건(국내 매출액 : 8,320,000원)

| 항목 | 세부항목 | | | 성 과 |
|--------|-------------|---------------------|-----------|------------------|
| 사업화 성과 | 매출액 | 개발제품 | 개발후 현재까지 | 8.32백만원 |
| | | | 향후 3년간 매출 | 억원 |
| | | 관련제품 | 개발후 현재까지 | 억원 |
| | | | 향후 3년간 매출 | 억원 |
| | 시장 점유율 | 개발제품 | 개발후 현재까지 | 국내 : % 국외 : % |
| | | | 향후 3년간 매출 | 국내 : % 국외 : % |
| | | 관련제품 | 개발후 현재까지 | 국내 : % 국외 : % |
| | | | 향후 3년간 매출 | 국내 : % 국외 : % |
| | 세계시장 경쟁력 순위 | 현재 제품 세계시장 경쟁력 순위 | | 위 |
| | | 3년 후 제품 세계 시장경쟁력 순위 | | 위 |

- 사업화 계획 및 매출 실적

5. 학술발표

| 번호 | 회의명칭 | 발표자 | 발표일시 | 장소 | 국명 |
|----|--|---------------|---------------|----------|------|
| 1 | 2018 KFN International Symposium and Annual Meeting(찰옥수수전분의 물리화학적 특성에 대한 자외선조사 처리요인의 영향) | 김재현, 김이재, 김현석 | 2018년 10월 31일 | 부산 BEXCO | 대한민국 |

| | | | | | |
|----|--|------------------------------|---------------|---------------|------|
| 2 | 2018 KFN International Symposium and Annual Meeting(옥수수전분 페이스트를 대체할 수 있는 쌀전분 페이스트 형성에 대한 쌀전분 농도의 영향) | 한유진, 박예주, 이재권, 김현석 | 2018년 10월 31일 | 부산 BEXCO | 대한민국 |
| 3 | 2018 KFN International Symposium and Annual Meeting(쇄미(broken rice)의 쌀전분 원료로서 활용가능성 탐색) | 김지은, 서서영, 조혜민, 황지성, 김현석 | 2018년 10월 31일 | 부산 BEXCO | 대한민국 |
| 4 | 2018 KFN International Symposium and Annual Meeting(감자전분의 물리화학적 특성에 대한 동결처리와 전분추출법의 영향) | 김재현, 김이재, 김현석 | 2018년 10월 31일 | 부산 BEXCO | 대한민국 |
| 5 | 산업식품공학회 2018 추계학술대회(에탄올-열처리를 이용한 무정형 입자 쌀 녹말(Ethanol-Amorphous granular rice starch, E-AGRS)의 제조 및 물리화학적 특성 연구) | 박진호, 김희운, 최성원, 김창남, 김병용, 백무열 | 2018년 11월 30일 | 수원 CJ 블라섬 파크 | 대한민국 |
| 6 | 2019 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting (Photochemical modification of waxy corn starch by submerged UVC irradiation) | 김재현, 김현석 | 2019.06.28. | 송도 컨벤시아 (인천) | 대한민국 |
| 7 | 2019 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting (Characterization of starches isolated from broken rice using alkaline and enzymatic starch isolation methods) | 김이재, 최현우, 김재현, 정휘원, 김현석 | 2019.06.28. | 송도 컨벤시아 (인천) | 대한민국 |
| 8 | 2019 KFN International Symposium and Annual Meeting (자외선조사 처리된 옥수수전분과 쌀전분의 물리화학적 특성 비교) | 김재현, 김현석 | 2019.10.23. | 제주국제컨벤션센터(제주) | 대한민국 |
| 9 | 2019 KFN International Symposium and Annual Meeting (전분의 화학적 변성 및 물리화학적 특성에 대한 쌀전분 단백질 함량의 영향) | 김이재, 정휘원, 김현석 | 2019.10.23. | 제주국제컨벤션센터(제주) | 대한민국 |
| 10 | 2019 KFN International Symposium and Annual Meeting (감자아밀로펙틴을 이용한 변성전분의 물리화학적 특성에 대한 반건조가열반응의 영향) | 최현우, 김현석 | 2019.10.23. | 제주국제컨벤션센터(제주) | 대한민국 |
| 11 | 2019 KFN International Symposium and Annual Meeting | 차하영, 박혜령, 김현석, 신광순 | 2019.10.25. | 제주국제컨벤션센터(제주) | 대한민국 |

| | | | | | |
|----|---|---|--------------|---------------|------|
| | (Estimation for intestinal digestibility of commercial starch-based products and their effects on blood sugar levels in mice) | | | | |
| 12 | 2019 (사)한국산업식품공학회 춘계 정기총회 및 학술대회 | 박진호, 김희운, 최성원, 허남윤, 김창남, 김병용, 백무열 | 2019.04.26 | 세종대학교 | 대한민국 |
| 13 | 2019 (사)한국산업식품공학회 춘계 정기총회 및 학술대회 | 김희운, 박진호, 최성원, 허남윤, 김창남, 김병용, 백무열 | 2019.04.26 | 세종대학교 | 대한민국 |
| 14 | 2019 (사)한국산업식품공학회 춘계 정기총회 및 학술대회 | 오선민, 김지현, 김민수, 김영록, 최성원, 허남윤, 김창남, 김병용, 백무열 | 2019.04.26 | 세종대학교 | 대한민국 |
| 15 | 2019 IFT Annual Meeting | 김희운, 박진호, 김병용, 백무열, 예상진 | 2019.06.03 | New Orleans | 미국 |
| 16 | 2019 IFT Annual Meeting | 박진호, 김희운, 백무열, 김병용, 오선민, 김지현, 김민수, Carolyn F. Ross, 백무열 | 2019.06.03 | New Orleans | 미국 |
| 17 | 2019 IFT Annual Meeting | 김민수, Carolyn F. Ross, 백무열 | 2019.06.03 | New Orleans | 미국 |
| 18 | 2019 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting | 박진호 | 2019.06.27 | 인천 | 대한민국 |
| 19 | 2019 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting | 김희운, 예상진, 박진호, 최성원, 허남윤, 김창남, 김병용, 백무열 | 2019.06.27 | 인천 | 대한민국 |
| 20 | 2019 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting | 오선민, 김지현, 김민수, 김영록, 최성원, 허남윤, 김창남, 김병용, 백무열 | 2019.06.27 | 인천 | 대한민국 |
| 21 | 한국식품과학회 2019년도 정기 학술대회 | 최유정, 홍정선, 김하람, 최희돈 | 2019년 6월 28일 | 인천(송도 컨벤시아) | 대한민국 |
| 22 | Cereals & Grains 2019년도 정기학술대회 | 김하람, 류아름, 홍정선, 최희돈 | 2019년 11월 5일 | Denver | 미국 |
| 23 | 2020 KFN International Symposium and Annual Meeting (페이스팅 점도에 기초한 옥수수전분의 쌀전분 대체) | 조민지, 김현석 | 2020.10.22 | 제주국제컨벤션센터(제주) | 대한민국 |
| 24 | 15th International Hydrocolloids Conference | 김희운, 백무열 | 2020.03.02 | Melbourne | 호주 |
| 25 | 2020 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting | 김희운, 김병용, 백무열 | 2020.07.02 | 김대중컨벤션센터(광주) | 대한민국 |
| 26 | 2020 KoSFoST International | 조혜민, 김희운 | 2020.07.02 | 김대중컨벤션 | 대한민국 |

| | | | | | |
|----|--|------------------------------------|------------|------------------|------|
| | Symposium and Annual Meeting | 예상진, 최성원, 허남윤, 김창남, 김병용, 백무열 | | 센터(광주) | |
| 27 | 2020 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting | 오선민, 최성원, 허남윤, 김창남, 김병용, 백무열 | 2020.07.02 | 김대중컨벤션 센터(광주) | 대한민국 |

6. 연구인력양성 성과

| 번호 | 분류 | 기준 년도 | 현 황 | | | | | | | | | | | |
|----|-----|----------|-----|----|----|----|----|---|-----|-----|-----|-----|----|--|
| | | | 학위별 | | | | 성별 | | 지역별 | | | | | |
| | | | 박사 | 석사 | 학사 | 기타 | 남 | 여 | 수도권 | 충청권 | 영남권 | 호남권 | 기타 | |
| 1 | 김한울 | 2019 | | 1 | | | 1 | | 1 | | | | | |
| 2 | 홍기림 | 2019 | | 1 | | | | 1 | 1 | | | | | |
| 3 | 이수정 | 2019 | 1 | | | | | 1 | 1 | | | | | |
| 4 | 김재현 | 2020 | | 1 | | | 1 | | 1 | | | | | |
| 5 | 박진호 | 2020 | | 1 | | | 1 | | 1 | | | | | |

7. 고용창출

| 번호 | 고용인력 | 고용기관명 | 고용창출일 | 고용형태 |
|----|------|-------|-------------|------|
| 1 | 서태랑 | 대상(주) | 2019.08.01. | 정규직 |

8. 기타

| 번호 | 수상(포상)명 | 수여기관 | 수상일 | 수상기관 |
|----|---------|------|-----|------|
| 1 | | | | |

제3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

제1절. 목표달성여부

1. 정성목표

| 구분 | 세부연구개발 목표 | 달성도 |
|-----------------|--|------|
| 1차년도 (2018년) | <ul style="list-style-type: none"> ■ 쌀전분 시장현황 및 제품분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 전략 구축 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 클린라벨 쌀전분 생산을 위한 생축매 쌀전분 추출공정 구축 및 기존 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 용매치환 가압처리를 이용한 Clean label 무정형입자쌀전분 제조기술 개발 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 평가 및 쌀전분 기반 기능성 소재 생산을 위한 클린라벨 제조 전략 수립 | 100% |
| 2차년도 (2019년) | <ul style="list-style-type: none"> ■ 쌀전분과 생축매 반응을 활용한 클린라벨 전분당 개발 및 제품화 기술 구축 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 수입전분 대체 및 차별화를 위한 쌀전분의 적용방안 탐색과 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 열처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 clean label 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 소화흡수율 저감 기능성 전분 생산 최적화를 위한 클린라벨 제조 공정 확립 | 100% |
| 3차년도 (2020년) | <ul style="list-style-type: none"> ■ 국내산 쌀 전분 및 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화 | 70% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 가공식품 적용연구 및 소화·흡수 특성에 따른 생리적 영향 규명 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 압력처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 clean label 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발 | 100% |
| | <ul style="list-style-type: none"> ■ 소화흡수율 저감 기능성 전분 특성 평가 및 식품 적용시험 | 90% |

2. 정량목표

| 성과 목표 | 사업화지표 | | | | | | | | | | | 연구기반지표 | | | | | | | |
|---------------|--------------|--------------|--------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------------|----------|--------|----------|------------------|----------|----------|------------------|------------------|--------------------------------|
| | 지식 재산권 | | | 기술 실시 (이전) | | 사업화 | | | | | 기술 인증 | 학술성과 | | | 교육 지도 | 인력 양성 | 정책 활용·홍 보 | | 기 타 (타 연구 활용 등) |
| | 특 허 출원 | 특 허 등록 | 품 종 등록 | 건 수 | 기 술 료 | 제 품 화 | 매 출 액 | 수 출 액 | 고 용 창 출 | 투 자 유 치 | | 논문 | | 학 술 발 표 | | | 정 책 활 용 | 홍 보 전 시 | |
| | | | | | | | | | | | | SCI | 비 SCI | | | | | | |
| 단위 | 건 | 건 | 건 | 건 | 백만원 | 건 | 백만원 | 백만원 | 명 | 백만원 | 건 | 건 | 건 | 건 | 명 | 건 | 건 | | |
| 가중치 | 5% | 2% | | 3% | | 30% | 15% | | 15% | | | | | 15% | | 15% | | | |
| 최종목표 | 3 | 2 | | 3 | | 6 | 5 | | 1 | | | 4 | 4 | | 9 | | 4 | | |
| 연구 기간 내 | 목표 | 3 | 2 | | 3 | | 6 | 5 | | 1 | | 4 | 4 | | 9 | | 4 | | |
| | 실적 | 4 | 0 | | 2 | 16 | 4 | 8.32 | | 1 | | 4 | 2 | 2.35 | 27 | | 5 | | |
| 연구 종료 후 | 목표 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 실적 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 최종 | 목표 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 실적 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

제2절. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

○ 3차년도 국내산 쌀 전분 및 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화 미달성 관련

- 본 연구를 통해 개발한 개선된 효소법에 의한 쌀전분의 대량생산 공정을 자사 공장에 도입하기위해 다방면으로 검토하였으나, 여러 문제점이 존재하여 실행하지 못하였다. 이에 우선적으로 기술이전을 통해 힐링습농장 영농조합법인에서 OEM 방식으로 쌀전분을 생산 및 판매하였다. 이러한 시행착오 과정에서 제품화 및 사업화 연구가 다소 지연되어 사업화지표에서 정량적으로 목표하였던 제품화 6건 중 2건 및 기술실시 3건 중 1건을 미달성 하였으나, OEM생산 판매를 통해 쌀전분의 국내 시장 규모와 성장 추이, 수요처 및 수요량 등에 대한 경제성 분석을 통해 추가적인 제품화 및 기술실시 등을 진행하고자 한다.

○ 3차년도 생리적 기능강화 쌀전분 소재 적용 식품의 관능적 특성 평가 미달성 관련

- 코로나19 확산방지 대책에 따라 원내 관능검사평가 시스템이 잠정적으로 중단되어 관능평가를 실시하지 못했으나, 물성적 특성평가 결과를 고려하였을 때 개발소재를 일부 대체 하더라도 기존 제품 대비 품질저하 현상이 나타나지 않았으므로 개발소재 활용 제품화가 가능할 것으로 사료된다.

○ 3차년도 특허 등록 2건 미달성 관련

- 본 연구를 통해 특허 출원 목표인 3건을 초과한 4건의 출원 실적을 달성하였으며, 통상적으로 출원 후 등록까지 최소 18개월 이상의 시일 소요되는 점을 감안할 때, 과제 종료 후 근시일 내에 특허 등록 목표를 달성 할 수 있을 것으로 사료된다.

제3절. 관련분야 기여도

○ 기대효과

- 현재 국내에 전무한 쌀전분 시장을 개척
- 쌀의 산업적 활용도를 증대시킬 수 있는 소재의 개발 및 산업화를 통해 잉여 쌀 자원을 효율적으로 소비할 수 있고, 이를 통해 고부가가치를 창출
- 수입전분을 대체할 수 있는 전분소재를 확보
- 효소적, 물리적 공정 변형 기술을 사용하여 전분-지질 복합체와 기능성 β -limit dextrin 소재 다양화
- 국내 첫 클린라벨 전분 제조 공정 확립
- 국내 잉여 쌀 소재의 효과적인 활용을 통한 고부가가치 창출
- 국외의 클린라벨 전분소재 시장의 국내 식품시장 잠식에 대비할 수 있는 근거를 확보
- 수입에 의존하는 클린라벨 전분 소재들의 국산화 및 수출
- 전 세계적으로 시도되지 않은 신기술 개발을 통한 기술선진국 위치 선점

○ 파급효과

[기술적 측면]

- 국내뿐만 아니라 국제 최초 쌀 전분을 원료로 하는 클린라벨 제조기술 개발이 될 것임.
- 상업용 전분-지질 복합체와 기능성 β -limit dextrin 개발을 위한 첫 번째 기술적 시도가 될 것으로 예상됨.
- 해외 우수 기업의 클린라벨 전분 소재들에 비해 글루텐 프리 가공제품에 특화된 전분 소재로써 경쟁력 있는 제품 개발이 가능할 것임.
- 탄수화물을 이용한 신기능성 식품소재 및 식품개발관련 전문 인력의 확보
- 압력수분처리(PMT) 및 압력 annealing처리(PAT) 변성전분 개발기술 확보를 통한 다양한 탄수화물 기능성 식품소재 개발의 교두보 마련
- 클린라벨 전분소재에 대한 명확한 개념 및 가공기술들을 확보할 수 있음.

[경제적·산업적 측면]

- 국내 대표적인 잉여 농산자원인 쌀을 고부가가치 소재로 전환하여 경제적인 효과를 기대할 수 있음.
- 국내 전무한 쌀전분 및 관련 전분소재들에 대한 시장개척을 통해 쌀 가공산업을 활성화할 수 있을 것으로 기대됨.
- 향후 클린라벨 전분소재들의 국내 식품시장에 도입에 대비할 수 있을 것임.

- 잔여 화학작용제를 제거하는 데 필요한 산업용수 절감 효과가 기대됨.
- 식품용 효소 및 비화학적 공정 사용으로 최종 제품에 대한 별도의 안정성 평가가 불필요하게 됨.
- 다양한 전분을 통한 물리적 변성전분 제조로 다양한 물리화학적 특성 개발
- 아직 많이 알려지지 않은 물리적 변성전분 특성을 바탕으로 한 무한한 적용 가능성
- 곡류 가공 중의 부산물 재활용을 통한 경비절감 및 환경보호 효과

[사회적 측면]

- 친환경 제품을 선호하는 소비자 기호도의 만족도를 높일 수 있고, 클린라벨 푸드에 대한 소비자의 인식과 수요를 높일 수 있는 계기가 됨.
- 새로운 식의약품용 기능성 소재 개발을 통한 대한민국 식품과학기술의 국제경쟁력 향상
- 물리적 변성전분이 화학물질을 대체하는 환경 친화적인 측면 강화

제4장. 연구결과의 활용 계획 등

제1절. 연구결과 및 연구성과의 활용계획

○ 활용분야 및 활용방안

- 국내산 쌀 및 부산물(고미, 쉐미)로부터 생촉매를 활용하여 제조되는 쌀전분 소재의 양산 시설 구축의 근거로 활용
- 국내 클린라벨 전분소재 개발을 위한 근거로 활용 가능하며, 국내 클린라벨 전분소재의 표준을 설정하는데 활용
- 국내 쌀전분 시장과 클린라벨 전분 시장의 개척 및 활성화를 위한 근거로 활용
- 개발된 쌀전분 및 쌀전분당 소재들의 생리적 기능성 규명을 통해 기존 국외의 소재들과 차별성 확보가 가능하며, 지구력 강화 시험을 통해 선별된 쌀전분 기반 소재들은 신규 운동선수 및 수험생을 위한 에너지 지속 공급 식품으로의 응용에 사용이 가능
- 클린라벨 공정으로 개발된 소화흡수율 저감 기능성 쌀 전분 소재는 비화학적 변성공정을 거쳐 생산되는 type4 저항전분, 또는 amylose-lipid complex나 β -limit dextrin-lipid complex로 구성된 type5 저항전분 소재로 활용
- 클린라벨 기능성 쌀 전분 소재는 health & beauty 관련 제품의 주요 소비층인 젊은 여성 소비자들의 다이어트용 즉석 식품, 디톡스 음료, 기호식품 등의 기능성 분말 소재로써 활용
- 유기농 및 친환경 제품을 선호하는 영유아 간식, 이유식 등 Gourmet 또는 프리미엄 제품의 클린라벨 소재 및 성분으로 활용
- β -limit dextrin의 생체막 점착성 소재 특성을 활용하여 식품 및 의약품의 부형제로 사용
- 고압 기술 또는 주정을 활용하여 식품산업에서 가장 널리 사용되는 식품 소재용 탄수화물의 분자구조를 변환시키는 방법을 개발함으로써 식품 신소재 산업의 발전에 기여할 수 있는 영역의 정보 융합관련분야의 식품소재용 분자구조 변환기술 개발에 밑거름으로 활용
- 고압 기술 또는 주정을 이용하여 물리적 변성 전분을 제조하는 기술은 전 세계 어디에서도 진행된 적이 없는 새로운 기술로서 본 연구팀이 확보하고 있는 고압 기술을 이용한 새로운 변성전분 제조 기술을 통하여 얻은 노하우를 바탕으로 전 세계적으로 전혀 보고된 바 없는 새로운 형태의 클린라벨 쌀전분을 제조하는 기술을 개발하는데 활용
- 본 연구로부터 얻어진 연구결과들은 특허출원 및 등록, 논문화, 기술이전을 위한 자료로 활용

○ 사업화, 기술이전 및 후속연구 가능성

- 신규 기능성 쌀 전분 소재를 생산하기 위한 비화학적 클린라벨 제조 공정은 국내 생산이 가능한 타 전분 원료(옥수수, 감자, 고구마, 메밀 등)에 적용시험이 가능하며 원료에 따른

- 새로운 소재 특성을 추가적으로 발견 가능
- 쌀 전분 소재 사업화 및 제품화 가능(쌀 일반전분으로 판매 또는 전분당 원료로 공급)
 - 클린라벨 쌀 변성전분 매출 기대 (수입전분 대체 또는 쌀 변성전분 자체 특성 적용 가능 식품의 원료로 매출 가능)
 - 쌀 죽, 쌀 스프, 쌀 이유식, 쌀 떡 등 쌀을 이용한 식품의 원료로 사용
 - 제조된 신규 기능성 쌀 전분 소재의 다양한 물리화학적 특성 및 열 및 산 분해 안정성, 냉해동 안정성, 에멀전 안정성 등 다양한 가공적성을 조사하여 적용 가능한 제품군을 다양화
 - 수입 clean label starch 대체 및 고부가가치 식품 산업에의 적용 : 최근 clean label 식품에 대한 욕구가 급증하고 있는 추세이며 유럽과 미국에서는 비록 고가이지만 clean label 소재를 활용하여 제조한 식품이 판매가 증가하고 있는 추세이며, 국내에서도 점차 이에 대한 소비자의 요구가 증가하고 있는 추세임. 그러나 국내에서 생산되는 소재로 clean label starch를 만드는 기술이나 소재의 개발은 아직 이루어지지 않은 상태임. 따라서 국내산 쌀전분의 효과적인 활용을 위하여 clean label 쌀전분을 개발하여 수입에 의존하고 있는 clean label 쌀전분 시장 뿐 아니라 나아가 외국에 수출할 수 있는 소재 개발

제2절. 추가 연구의 필요성 및 계획

1. 추가 연구의 필요성

- β -limit dextrin과 지질과의 중합반응 후 반응하지 않은 잔여 지질의 제거 및 중합체 회수를 위해 주정을 활용한 침전공정을 대체할 수 있는 공정에 대한 고찰이 필요
- 쌀 전분뿐만 아니라, 다양한 형태의 전분을 활용하여 β -limit dextrin-lipid complex를 제조했을 때의 차별화된 물리화학적·식품학적 특성 변화를 관찰할 필요가 있음.

2. 추가 연구 계획

- β -limit dextrin과 지질과의 중합반응 시 지질 및 주정 함량에 따른 중합체 형성능에 관한 추가적인 연구를 통해 잔여 지질함량과 투입되는 주정 함량을 최소화 할 수 있는 조건을 확립할 수 있음.
- 쌀 뿐만 아니라 다양한 형태의 국내 작물로부터 회수할 수 있는 전분을 탐색하고 활용하는 지역기반 전분가공 실증사업을 추진을 통해 본 과제로부터 개발된 핵심기술을 활용한 추가 연구를 진행할 계획임.

붙임. 참고문헌

- AACC. Approved methods of the AACC. 10th ed: American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA (2000)
- Agboola SO, Akingbala JO, Oguntimein GB. Physicochemical and functional properties of low DS cassava starch acetates and citrates. *Starch/Stärke* 43: 62-66 (1991)
- Andrabi SN, Wani IA, Gani A, Hamdani AM, Masoodi FA. Comparative study of physicochemical and functional properties of starch extracted from two kidney bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and green gram cultivars (*Vigna radiata* L.) grown in India. *Starch/Stärke*, 68: 416-426 (2016)
- AOAC. Official method of analysis. 17th ed: AOAC International, Gaithersberg, MD, USA (2000)
- Arocas A, Sanz T, Fiszman SM. Clean label starches as thickeners in white sauces. Shearing, heating and freeze/thaw stability. *Food Hydrocolloid*. 23: 2031-2037 (2009)
- Augustin MA, Riley M, Stockmann R, Bennett L, Kahl A, Lockett T, Cobiac L. Role of food processing in food and nutrition security. *Trends Food Sci. Technol.* 56: 115-125 (2016)
- Bertolini AC, Mestres C, Colonna P. Rheological properties of acidified and UV-irradiated starches. *Starch/Stärke*, 52: 340-344 (2000)
- Betancur AD, Chel GL, Canizares HE. Acetylation and characterization of *Canavalia ensiformis* starch. *J. Agr. Food Chem.* 45: 378-382 (1997)
- Biliaderis CG. Structural transitions and related physical properties of starch. In *Starch* (pp. 293-372). Academic Press (2009)
- Blazek J, Copeland L. Pasting and swelling properties of wheat flour and starch in relation to amylose content. *Carbohyd. Polym.* 71: 380-387 (2008)
- Cheetham NWH, Tao L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. *Carbohyd. Polym.* 36: 277-284 (1998)
- Chen Q, Bi J, Zhou Y, Liu X, Wu X, Chen R. Multi-objective optimization of spray drying of jujube (*Zizyphus jujuba* Miller) powder using response surface methodology. *Food Bioproc. Technol.* 7: 1807-1818 (2014)
- Choi HW, Kim SK, Choi SW, Kim CN, Yoo SS, Kim BY, Baik MY. Physicochemical properties of dual-modified (Hydroxypropylated and Cross-linked) rice starches. *Food Eng. Prog.* 15: 332-337 (2011)
- Chrastil J. Improved colorimetric determination of amylose in starches or flours. *Carbohyd. Res.* 159:

154-158 (1987)

Chung HY, Liu Q, Pauls KP, Fan MZ, Yada R. In vitro starch digestibility, expected glycemic index and some physicochemical properties of starch and flour from common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) varieties grown in Canada. *Food Res. Int.* 41: 869-875 (2008)

Colussi R, Pinto VZ, Halal SLME, Vanier NL, Villanova FA, Silva RM, Zavareze ER, Dias ARG. Structural, morphological, and physicochemical properties of acetylated high-, medium-, and low-amylose rice starches. *Carbohydr. Polym.* 103: 405-413 (2014)

Cooke D, Gidley MJ. Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition. *Carbohydr. Res.* 227: 103-112 (1992)

da Costa FJOG, Leivas CL, Waszczyński N, de Godoi RCB, Helm CV, Colman TAD, Schnitzler E. Characterisation of native starches of seeds of *Araucaria angustifolia* from four germplasm collections. *Thermochimica Acta*, 565: 172-177 (2013)

El-Sheikh MA. A novel photo-grafting of acrylamide onto carboxymethyl starch. 1. Utilization of CMS-g-PAAm in easy care finishing of cotton fabrics. *Carbohydr. Polym.* 152: 105-118 (2016)

El-Sheikh MA, Ramadan MA, El-Shafie A. Photo-oxidation of rice starch. Part I: Using hydrogen peroxide. *Carbohydr. Polym.* 80: 266-269 (2010)

Fellows P. Processed foods for improved livelihoods. *FAO Diversification Booklet* (FAO) (2004)

Fiedorowicz M, Tomasik P, You S, Lim ST. Molecular distribution and pasting properties of UV-irradiated corn starches. *Starch/Stärke*, 51: 126-131 (1999)

Fu Z, Zhang L, Ren MH, BeMiller JN. Developments in hydroxypropylation of starch: A Review. *Starch/Stärke* 71: 1800167 (2019)

Grunert KG. Trends in Food Choice and Nutrition. In *Consumer attitudes to food quality products* (pp. 23-30). Wageningen Academic Publishers, Wageningen. (2013)

Guraya HS, James C. Deagglomeration of rice starch-protein aggregates by high-pressure homogenization. *Starch/Stärke* 54: 108-116 (2002)

Han XZ, Hamaker BR. Partial leaching of granule-associated proteins from rice starch during alkaline extraction and subsequent gelatinization. *Starch/Stärke* 54: 454-460 (2002)

Holmes L. *New Lifestyles System Data: 2016 Global Consumer Trends Survey Results*. Euromonitor International (2016)

Hoover R, Hughes T, Chung HJ, Liu Q. Composition, molecular structure, properties, and modification

- of pulse starches: A review. *Food Res. Int.* 43: 399–413 (2010)
- Hoover R, Sosulski F. Composition, structure, functionality and chemical modification of legume starches: A review. *Can. J. Physiol. Pharm.* 69: 79–92 (1991)
- Hornung PS, de Oliveira CS, Lazzarotto M, da Silveira Lazzarotto SR, Schnitzler E. Investigation of the photo-oxidation of cassava starch granules. *J. Thermal Anal. Calorim.* 123: 2129–2137 (2016)
- Hou C, Chen Y, Chen W, Li W. Microwave-assisted methylation of cassava starch with dimethyl carbonate. *Carbohydr. Res.* 346: 1178–1181 (2011)
- Hsieh CF, Liu W, Whaley JK, Shi YC. Structure and functional properties of waxy starches. *Food Hydrocolloid.* 94: 238–254 (2019)
- Huang YY, Mroz P, Hamblin MR. Basic photomedicine. Department of Dermatology, Harvard Medical School, BAR, 414 (2009)
- Huang J, Shang Z, Man J, Liu Q, Zhu C, Wei C. Comparison of molecular structures and functional properties of high-amylose starches from rice transgenic line and commercial maize. *Food Hydrocolloid.* 46: 172–179 (2015)
- Jane J, Chen YY, Lee LF, McPherson AE, Wong KS, Radosavljevic M, Kasemsuwan T. Effects of amylopectin branch chain length and amylose content on the gelatinization and pasting properties of starch. *Cereal Chem.* 76: 629–637 (1999)
- Jeong JH, Bae JS, Oh MJ. Physico-chemical properties of acetylated rice starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* 25: 123–129 (1993)
- Jing S, Yan X, Ouyang W, Xiang H, Ren Z. Study on properties of *Cyperus esculentus* starch grown in Xinjiang, China. *Starch/Stärke*, 64: 581–589 (2012)
- Jyothi AN, Moorthy SN, Rajasekharan KN. Studies on the synthesis and properties of hydroxypropyl derivatives of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) starch. *J. Sci. Food Agr.* 87: 1964–1972 (2007)
- Kim HS, Huber KC. Physicochemical properties and amylopectin fine structures of A- and B-type granules of waxy and normal soft wheat starch. *J. Cereal Sci.* 51: 256–264 (2010)
- Kim EJ, Kim HS. Physicochemical properties of dehydrated potato parenchyma cells with ungelatinized and gelatinized starches. *Carbohydr. Polym.* 117: 845–852 (2015)
- Korean Food Code. Korea Food and Drug Administration. (2018)
- Krueger BR, Knutson CA, Inglett GE, Walker CE. A differential scanning calorimetry study on the

- effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. *J. Food Sci.* 52: 715–718 (1987)
- Leonel M, Franco CM, Leonel S, Garcia EL, Dos TS. Characterization of banana starches obtained from cultivars grown in Brazil. *International J. Biol. Macromol.* 89: 632–639 (2016)
- Li YT, Wang RS, Liang RH, Chen J, He XH, Chen RY, Liu CM. Dynamic high-pressure microfluidization assisting octenyl succinic anhydride modification of rice starch. *Carbohydr. Polym.* 193: 336–342 (2018)
- Lim ST, Lee JH, Shin DH, Lim HS. Comparison of protein extraction solutions for rice starch isolation and effects of residual protein content on starch pasting properties. *Starch/Stärke* 51: 120–125 (1999)
- Lin JH, Lii CY, Chang YH. Change of granular and molecular structures of waxy maize and potato starches after treated in alcohols with or without hydrochloric acid. *Carbohydr. Polym.* 59: 507–515 (2005)
- Lorenz K, Hinze G. Functional characteristics of starches from proso and foxtail millets. *J. Agr. Food Chem.* 24: 911–914 (1976)
- MacFie H. (Ed.). Consumer-led food product development. *Int. J. Dairy Technol.* 63: 301 (2010)
- Miller GL. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.* 31: 426–428 (1959)
- Neelam K, Vijay S, Lalit S. Various techniques for the modification of starch and the applications of its derivatives. *Int. Res. J. Pharm.* 3: 25–31 (2012)
- Park IM, Ibáñez AM, Zhong F, Shoemaker CF. Gelatinization and pasting properties of waxy and non-waxy rice starches. *Starch/Stärke*, 59: 388–396 (2007)
- Rahim A, Kadir S, Jusman. The influence degree of substitution on the physicochemical properties of acetylated arenga starches. *Int. Food Res. J.* 24: 102–107 (2017)
- Ratnayake WS, Hoover R, Shahidi F, Perera C, Jane J. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of starches from four field pea (*Pisum sativum* L.) cultivars. *Food Chem.* 74: 189–202 (2001)
- Ratnayake WS, Hoover R, Warkentin T. Pea starch: composition, structure and properties—A review. *Starch/Stärke*, 54: 217–234 (2002)
- Rodríguez-Sandoval E, Fernández-Quintero A, Cuvelier G, Relkin P, Bello-Pérez LA. Starch retrogradation in cassava flour from cooked parenchyma. *Starch/Stärke*, 60: 174–180 (2008)

- Schirmer M, Höchstötter A, Jekle M, Arendt E, Becker T. Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. *Food Hydrocolloid*. 32: 52-63 (2013)
- Shin MS. Rice: Processed food. *Food Science and Industry* 42: 2-18 (2009)
- Shon KJ, Chung MG, Kim HI, Yoo BS. Physicochemical properties of acetylated rice starch as affected by degree of substitution. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.* 35: 487-492 (2006)
- Singh AV, Nath LK, Singh A. Pharmaceutical, food and non-food applications of modified starches: A critical review. *Elect. J. Environ. Agr. and Food Chem.* 9: 1214-1221 (2010)
- Singh N, Singh J, Kaur L, Sodhi NS, Gill BS. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem.* 81: 219-231 (2003)
- Sodhi NS, Singh N. Characteristics of acetylated starches prepared using starches separated from different rice cultivars. *J. Food Eng.* 70: 117-127 (2005)
- Srichuwong S, Sunarti TC, Mishima T, Isono N, Hisamatsu M. Starches from different botanical sources II: Contribution of starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydr. Polym.* 62: 25-34 (2005)
- Stark NM, Matuana LM, Clemons CM. Effect of processing method on surface and weathering characteristics of wood-flour/HDPE composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 93: 1021-1030 (2004)
- Tester RF, Morrison WR. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. *Cereal Chem.* 67: 551-557 (1990)
- Tomasik P, Zaranyika MF. Nonconventional methods of modification of starch. In *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry* (Vol. 51, pp. 243-318). Academic Press (1995)
- Tupa MV, Ramirez JAA, Vazquez A, Foresti ML. Organocatalytic acetylation of starch: Effect of reaction conditions on DS and characterisation of esterified granules. *Food Chem.* 170: 295-302 (2015)
- Wang L, Xie B, Shi J, Xue S, Deng Q, Wei Y, Tian B. Physicochemical properties and structure of starches from Chinese rice cultivars. *Food Hydrocolloid*. 24: 208-216 (2010)
- Wani AA, Singh P, Shah MA, Schweiggert-Weisz U, Gul K, Wani IA. Rice starch diversity: Effects on structural, morphological, thermal, and physicochemical properties-A review. *Starch/Stärke* 11: 417-436 (2012)
- Wani IA, Sogi DS, Wani AA, Gill BS, Shivhare US. Physico-chemical properties of starches from Indian kidney bean (*Phaseolus vulgaris*) cultivars. *Int. J. Food Sci. Technol.* 45: 2176-2185 (2010)

- Weaver CM, Dwyer J, Fulgoni III VL, King JC, Leveille GA, MacDonald RS, Schnakenberg D. Processed foods: contributions to nutrition. *Am. J. Clin. Nutr.* 99: 1525–1542 (2014)
- World Health Organization. International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection. Ultraviolet Radiation–Environmental Health Criteria 160. WHO, Geneva, pp. 352, (1994)
- Zavareze ER, Dias ARG. Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydr. Polym.* 83: 317–328 (2011)
- Zhou X, Baik BK, Wang R, Lim ST. Retrogradation of waxy and normal corn starch gels by temperature cycling. *J. Cereal Sci.* 51: 57–65 (2010)
- Åstrand, P. O., Hallbäck, I., Hedman, R., & Saltin, B. 1963. Blood lactates after prolonged severe exercise. *Journal of Applied Physiology*, 18(3), 619–622.
- Berning, J. R. 1996. The role of medium-chain triglycerides in exercise. *International Journal of Sport Nutrition and Exercise Metabolism*, 6(2), 121–133.
- Chun, Y., & Yin, Z. D. (1998). Glycogen assay for diagnosis of female genital Chlamydia trachomatis infection. *Journal of Clinical Microbiology*, 36(4), 1081–1082.
- Ha JH & Lee SH. 2010. Role of AMPK in the regulation of cellular energy metabolism, *Korean Endocrinology Society*, 25, 9–17.
- Hargreaves, M., Costill, D. L., Coggan, A., Fink, W. J., & Nishibata, I. 1984. Effect of carbohydrate feedings on muscle glycogen utilization and exercise performance. *Medicine and Science in Sports and Exercise*, 16(3), 219–222.
- Jung SR, Kim KJ & Koh JH. 2015. PGC-1 α concentration in skeletal muscle by exercise is controlled by PPAR β/δ through post-transcriptional mechanism: the effects of PPAR β/δ silence on PGC-1 α ubiquitination and stability. *Exercise Science*, 24(3): 289–295.
- Song MY. 2015. The effects of *Cinnamomum cassia* blume, *Aconitum carmichaeli* Debx, and *Pueraria lobata* Benth on glucose and energy metabolism in C2C12 myotubes. *Journal of Korean Medicine Obesity Research*, 15, 131–136.
- Wilmore, H. J. 1973. Exercise and Sport Science Review. Academic Press, New York, 1, 18, 71.
- Wilmore, J. H., Costill, D. L., & Kenney, W. L. 1994. Physiology of sport and exercise (Vol. 524). Champaign, IL: Human kinetics.

- Adebowale, K. O., Henle, T., Schwarzenbolz, U., & Doert, T. (2009). Modification and properties of African yam bean (*Sphenostylis stenocarpa* Hochst. Ex A. Rich.) Harms starch I: Heat moisture treatments and annealing. *Food Hydrocolloids*, *23*(7), 1947-1957.
- Ashogbon, A. O., & Akintayo, E. T. (2014). Recent trend in the physical and chemical modification of starches from different botanical sources: A review. *Starch-Stärke*, *66*(1-2), 41-57.
- Blaszczak, W., Fornal, J., Valverde, S., and Garrido, L. (2005). Pressure-induced changes in the structure of corn starches with different amylose content. *Carbohydrate Polymers*, *61*, 132-140.
- Choi, H. W., Chung, K. M., Kim, C. H., Moon, T. H., Park, C. S., & Baik, M. Y. (2006). Physicochemical properties of cross-linked rice starches. *Applied Biological Chemistry*, *49*(1), 49-54.
- Douzals, J. P., Perrier-Cornet, J. M., Gervais, P., and Coquille, J. C. (1998). High pressure gelatinization of wheat starch and properties of pressure-induced gels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *46*, 4824-4829.
- Devi, A. F., Buckow, R., Hemar, Y., & Kasapis, S. (2013). Structuring dairy systems through high pressure processing. *Journal of Food Engineering*, *114*(1), 106-122.
- Fernández-Martín, F., Fernández-García, M., Tabilo-Munizaga, G., and Barbosa-Canovas, G. V. (2008). Pressurization of some starches compared to heating: Calorimetric, thermo-optical and X-ray examination. *Food Research International*, *41*, 683-692.
- Han, G. D., & Jeong, B. Y. (2005). High pressure processing on foods. *Food Industry and Nutrition*, *11*(3), 30-36.
- Hite, B. H. (1899). The effect of pressure in the preservation of milk: a preliminary report (Vol. 58). West Virginia Agricultural Experiment Station.
- Hoover, R. (2010). The impact of heat-moisture treatment on molecular structures and properties of starches isolated from different botanical sources. *Critical reviews in food science and nutrition*, *50*(9), 835-847.
- Hoover, R., & Vasanthan, T. (1994a). The effect of annealing of the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. *Journal of Food Biochemistry*, *17*, 303-325.
- Hoover, R., & Vasanthan, T. (1994b). Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. *Carbohydrate Research*, *252*, 33-53.
- Jayakody, L. and Hoover, R. (2008). Effect of annealing on the molecular structure and physicochemical properties of starches from different botanical origins- A review. *Carbohydrate Polymers*, *74*: 691-703.

- Katopo, H., Song, Y., & Jane, J.- (2002). Effect and mechanism of ultrahigh hydrostatic pressure on the structure and properties of starches. *Carbohydrate Polymers*, 47(3), 233-244.
- Kim, H. Y., Oh, S. M., Bae, J. E., Yeom, J. H., Kim, B. Y., Kim, H. S., & Baik, M. Y. (2017). Preparation and characterization of amorphous granular potato starches (AGPS) and cross-linked amorphous granular potato starches (CLAGPS). *Carbohydrate polymers*, 178, 41-47.
- Knorr, H., Heinz, V., and Buckow, R. (2006). High pressure application for food biopolymers. *Biochimica et Biophysica Acta*. 1764, 619-631.
- Koo, H. J., Park, S. H., JO, J. S., Kim, B. Y., Hur, N. Y., & Baik, M. Y. (2005). Physicochemical characteristics of 6-year-old korean ginseng starches. *LW - Food Science and Technology*. 38(8): 801-807.
- Wang, L., & Wang, Y.-J. (2004). Rice starch isolation by neutral protease and high-intensity ultrasound. *Journal of Cereal Science*, 39(2), 291-296.
- Song, M.R., et al., Efficiency of high hydrostatic pressure in preparing amorphous granular starches. *Starch-Stärke*, 2015. 67(9-10): p. 790-801.
- Kim, H.-y., Oh, S.-M., Bae, J.-E., Yeom, J.-H., Kim, B.-Y., Kim, H.-S., & Baik, M.-Y. (2017). Preparation and characterization of amorphous granular potato starches (AGPS) and cross-linked amorphous granular potato starches (CLAGPS). *Carbohydrate polymers*, 178, 41-47.
- Kim, J., E. Tanhehco, and P. Ng, Effect of extrusion conditions on resistant starch formation from pastry wheat flour. *Food chemistry*, 2006. 99(4): p. 718-723.
- ZeleznaK, K. and R. HoseneY, The glass transition in starch. *Cereal Chem*, 1987. 64(2): p. 121-124.
- Bizot, H., et al., Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. *Carbohydrate Polymers*, 1997. 32(1): p. 33-50.
- French, D., Organization of starch granules. *Starch: Chemistry and technology*, 1984. 2: p. 183-247.
- Knutson, C., Annealing of maize starches at elevated temperatures. *Cereal Chem*, 1990. 67(4): p. 376-384.
- Stute, R., Hydrothermal Modification of Starches: The Difference between Annealing and Heat/Moisture-Treatment. *Starch-Stärke*, 1992. 44(6): p. 205-214.
- Kim, J.O., W.S. Kim, and M.S. Shin, A Comparative Study on Retrogradation of Rice Starch Gels by DSC, X-Ray and α -Amylase Methods. *Starch-Stärke*, 1997. 49(2): p. 71-75.
- Majzoobi, M., et al., Physicochemical properties of cross-linked-annealed wheat starch. *Iranian Polymer Journal*, 2012. 21(8): p. 513-522.

Wang, S., et al., Changes of multi-scale structure during mimicked DSC heating reveal the nature of starch gelatinization. *Scientific Reports*, 2016. 6.

Choi, H.-W., et al., Physicochemical properties of cross-linked rice starches. *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 2006.

Song, M.R., et al., Efficiency of high hydrostatic pressure in preparing amorphous granular starches. *Starch-Stärke*, 2015. 67(9-10): p. 790-801.

Koo, H. J., Park, S. H., JO, J. S., Kim, B. Y., Hur, N. Y., & Baik, M. Y. (2005). Physicochemical characteristics of 6-year-old korean ginseng starches. *LW - Food Science and Technology*. 38(8): 801-807.

김희윤, et al., 에탄올을 활용한 무정형입자감자전분 (Amorphous Granular Potato Starch) 제조방법 최적화. *산업식품공학*, 2016. 20(3): p. 247-252.

[별첨 1]

연구개발보고서 초록

| | | | | | |
|--|---|-------------|-------------------|----------------------------------|-----|
| 과 제 명 | (국문) 수입 전분대체 고품질 쌀 전분 소재 대량 생산기술 개발 | | | | |
| | (영문) Development of mass production technology of high-quality rice starch materials to replace imported starches | | | | |
| 주관연구기관 | (주)대상 | | 주 관 연 구 책 임 자 | (소속) 전분당연구소/기초소재연구팀 | |
| 참 여 기 업 | (주)대상 | | | (성명) 박 경 욱 | |
| 총연구개발비 (1,363,400천원) | 계 | 1,363,400천원 | 총 연 구 기 간 | 2018.04.30. ~ 2020.12.31. (33개월) | |
| | 정부출연 연구개발비 | 818,000천원 | 총 참 연 구 원 수 | 총 인 원 | 25명 |
| | 기업부담금 | 545,400천원 | | 내부인원 | 7명 |
| | 연구기관부담금 | - | | 외부인원 | 18명 |
| <p>○연구개발 목표 및 성과</p> <p><연구개발 목표></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 수입 전분을 대체하고 국산 쌀 소비를 확대하기 위한 쌀 전분·전분당 제조기술 개발 - 수입전분과 차별화하고 국산 쌀 전분의 고부가가치화를 위해 추출, 변환 시 화학첨가물을 사용하지 않는 클린라벨 전분 제조기술을 개발 <p><정성적 연구개발성과></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내산 쌀 및 부산물에 의한 클린라벨 쌀 생전분 소재화 및 효율적 쌀전분 추출·정제 양산기술 확보 ▪ 클린라벨 쌀 전분당 소재화 및 생산공정 구축 ▪ 개발된 쌀전분 소재들의 가공식품 적용가능성 확보 및 적용기준 설정 ▪ 물리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재 및 제조공정 구축 ▪ 생리기능성 쌀전분 소재 개발 및 클린라벨 제조공정 구축 ▪ 동물모델을 활용한 개발된 쌀 전분소재의 생리기능성 규명 <p><정량적 연구개발 성과></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 특허출원(국내) : 4건 / 기술이전 : 2건(기술료 :16,000천원[VAT 별도]) ▪ 제품화 : 4건(국내매출 : 8,320천원) ▪ SCI논문 : 4편(평균 IF 3.525) / 비SCI 논문 : 2편 / 학술발표 : 27건 ▪ 고용창출 : 1명 ▪ 전문인력양성 : 5명 <p>○ 연구내용 및 결과</p> <p><연구내용></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 쌀을 이용한 쌀전분 소재화 기술 개발 | | | | | |

- 국내산 쌀 및 부산물(고미, 쉐미 등) 유래 클린라벨 쌀전분 소재 추출 및 생산 기술 개발과 생산공정 표준화
- 기능성 전분 소재 제조 공정 개발(생물학적, 물리적 등) 및 최적화
- 국내산 쌀 전분의 차별화 연구
 - 기능성 전분 소재의 기능성 분석(지소화성 등)
 - 수입 전분과의 차별화된 용도 연구 및 체계화된 마케팅 전략에 따른 상품화 연구
 - 수입 전분소재 대비 품질분석 및 동등이상의 품질 확보 연구
- 국내산 쌀 전분 및 전분당의 산업화 및 응용제품 개발
 - 국내산 쌀 및 부산물을 활용하여 수출 가능한 쌀소재의 양산기술 확보
 - 응용제품 개발(식품, 건강기능식품 등)

<연구개발결과>

- 쌀전분 시장현황 및 제품분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 전략 구축
- 쌀전분과 생축매 반응을 활용한 클린라벨 전분당 개발 및 제품화 기술 구축
- 국내산 쌀 전분 및 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화
- 클린라벨 쌀전분 생산을 위한 생축매 쌀전분 추출공정 구축 및 기존 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가
- 수입전분 대체 및 차별화를 위한 쌀전분의 적용방안 탐색과 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가
- 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 가공식품 적용연구 및 소화·흡수 특성에 따른 생리적 영향 규명
- 용매치환 가압처리를 이용한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발
- 열처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발
- 압력처리를 이용한 annealing 및 pressure moisture treatment를 이용한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발
- 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 평가 및 쌀전분 기반 기능성 소재 생산을 위한 클린라벨 제조 전략 수립
- 소화흡수율 저감 기능성 전분 생산 최적화를 위한 클린라벨 제조 공정 확립
- 소화흡수율 저감 기능성 전분 특성 평가 및 식품 적용시험

○ 연구성과 활용실적 및 계획

- 국내 대표적인 잉여 농산자원인 쌀을 고부가가치 소재로 전환하여 경제적인 효과를 기대할 수 있음.
- 국내 쌀전분 시장과 클린라벨 전분 시장의 개척 및 활성화를 위한 근거로 활용
- 쌀 전분소재 사업화 및 제품화 (쌀 일반전분으로 판매 또는 전분당 원료로 공급)
- 클린라벨 쌀 변성전분 매출 기대 (수입전분 대체 또는 쌀 변성전분 자체 특성 적용 가능식품의 원료로 매출 가능)
- 쌀 죽, 쌀 스프, 쌀 이유식, 쌀 떡 등 쌀을 이용한 식품의 원료로 사용
- 현재 국내에 전무한 쌀전분 시장을 개척이 기대됨.
- 수입전분을 대체할 수 있는 전분소재 확보
- 친환경 제품을 선호하는 소비자 기호도의 만족도를 높일 수 있고, 클린라벨 푸드에 대한 소비자의 인식과 수요를 높일 수 있는 계기가 됨.
- 새로운 식의약품용 기능성 소재 개발을 통한 대한민국 식품과학기술의 국제경쟁력 향상

자체평가의견서

1. 과제현황

| | | | | | |
|---------------------|-----------------------------------|-------------------|---------|-----------|-----------|
| | | 과제번호 | | 318029-03 | |
| 사업구분 | 농식품기술개발사업 | | | | |
| 연구분야 | 전분, 식품 | | 과제구분 | 단위 | |
| 사업명 | 고부가가치식품기술개발사업 | | | 주관 | |
| 총괄과제 | 기재하지 않음 | | 총괄책임자 | 기재하지 않음 | |
| 과제명 | 수입 전분대체 고품질 쌀 전분 소재 대량 생산기술 개발 | | 과제유형 | 개발 | |
| 연구기관 | 대상(주) | | 연구책임자 | 박경옥 | |
| 연구기간 연구비 (천원) | 연차 | 기간 | 정부 | 민간 | 계 |
| | 1차연도 | 2018.04.~2018.12. | 218,000 | 145,400 | 363,400 |
| | 2차연도 | 2019.01.~2019.12. | 300,000 | 200,000 | 500,000 |
| | 3차연도 | 2020.01.~2020.12. | 300,000 | 200,000 | 500,000 |
| | 4차연도 | | | | |
| | 5차연도 | | | | |
| | 계 | 2018.04.~2020.12. | 818,000 | 545,400 | 1,363,400 |
| 참여기업 | 대상(주) | | | | |
| 상대국 | - | 상대국연구기관 | | - | |

※ 총 연구기간이 5차연도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망

2. 평가일 : 2021.01.25.

3. 평가자(연구책임자) :

| | | |
|-------|--------|-----|
| 소속 | 직위 | 성명 |
| 대상(주) | 팀장(차장) | 박경옥 |

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확약 **박경옥**

I. 연구개발실적

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

본 연구개발 과제를 통해 다양한 클린라벨 쌀전분 소재를 개발하고 사업화 하였다. 먼저, 단백질분해 효소를 이용한 쌀전분의 대량 추출정제 생산기술을 개발하였으며, 이 기술은 제1협동연구기관에서 힐링솜농장 영농조합법인으로 노하우 기술이전을 완료하였다. 또한 용매치환 가압처리, 열처리 및 압력처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 제조기술을 개발하여 특허출원을 완료하였음. 제1협동기관과 주관기관에서 개발한 침수형 자외선 조사 처리에 의한 클린라벨 전분의 제조기술의 경우, 특허 출원 및 기술이전을 완료하였다. 마지막으로, 소화흡수를 저감 생리 기능성 전분 제조기술을 개발하였고, 동물모델을 통해 개발된 소재의 우수성을 규명하였으며, 이러한 결과들을 정리하여 SCI급 논문으로 제출하였다. 본 연구를 통해 개발된 기술들은 현재 적용되고 있는 곳이나 기존 연구결과가 부재하여 개발기술의 우수성, 독창성, 신규성이 높으므로 연구개발결과의 우수성 및 창의성이 매우 우수하다고 판단하였다.

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

본 연구개발에서 구축된 단백질분해효소를 이용한 쌀전분의 대량 추출정제 생산기술은 제1협동연구기관에서 힐링솜농장 영농조합법인으로 노하우 기술이전을 완료하였다. 이를 통해 제품화 3건, 매출액 8.32백만원의 사업화 성과를 창출하였으며 추가적인 제품군 개발 및 매출액 증대가 예상된다. 또한 분무건조를 통한 냉수가용성 쌀전분(RCWS)의 경우에는 자체생산을 통해 시제품을 제조하여 제품화 1건을 달성하였으며, 우수한 물성을 바탕으로 다방면으로 판촉 활동을 진행하여 매출을 일으킬 것으로 예상된다. 본 연구로 개발된 화학첨가제를 사용하지 않는 제조 공정으로 제조한 제품군 및 사업규모가 보다 확장된다면, 국내 쌀 소비 확대, 개발된 클린라벨 쌀 전분 수출, 해외 제조사 수입제품 대체 등의 효과가 기대된다.

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

본 연구개발에서 구축된 용매치환 가압처리, 열처리 및 압력처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분의 제조기술, 침수형 자외선 조사 처리에 의한 클린라벨 전분의 제조기술 소화흡수를 저감 생리 기능성 전분 제조기술 등은 추후 사업화 검토 단계를 거쳐 제품 출시가 가능할 것으로 사료된다. 이를 통해 국내 대표적인 잉여 농산자원인 쌀을 고부가가치 소재로 전환하여 경제적인 효과를 기대할 수 있으며, 국내 쌀전분 시장과 클린라벨 전분 시장의 개척 및 활성화를 위한 근거로 활용될 것이다.

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

본 연구개발계획서에 준하여 각 연구기관들은 연구개발을 성실히 수행하였으며, 정량적 및 정성적 연구성과들을 충실히 달성하였다. 다만, 개선된 효소법에 의한 쌀전분의 대량생산 공정을 자사 공장에 도입하는 부분에 한계가 존재하여, OEM생산 판매를 통한 점진적인 시장 확대전략으로 사업화 방향을 선회하였다. 이러한 과정에서 개발업무가 다소 지연되어 사업화지표에서 정량적으로 목표하였던 제품화 6건 중 2건 및 기술실시 3건 중 1건을 연구 기간내에는 미달성 하였으나, 과제 종료 후에도 후속 연구 및 사업화 등을 통해 이를 보완할 계획이다.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

본 연구개발을 통해 특허출원 4건, 기술이전 2건(기술료 16백만원), 제품화 4건(국내매출액 8.32백만원), 고용창출 1명, SCI논문 4편, 비SCI 논문 2편, 국내외 학술발표 27건, 인력양성 5명을 달성하였다.

II. 연구목표 달성도

| 세부연구목표 (연구계획서상의 목표) | 비중 (%) | 달성도 (%) | 자체평가 |
|---|-----------|------------|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ■ 쌀전분 시장현황 및 제품분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 전략 구축 | 5 | 100 | -쌀전분 소재들의 국외 시장, 제품 및 제조기술 확보 -쌀전분 소재들의 물리화학적, 열적 및 유변학적 특성 자료 확보 |
| <ul style="list-style-type: none"> ■ 쌀전분과 생촉매 반응을 활용한 클린라벨 전분당 개발 및 제품화 기술 구축 | 10 | 100 | -쌀전분을 활용한 전분당 소재개발 및 제조공정 설계 완료 -쌀전분당 샘플 제조 및 물리화학적 특성 분석 완료 |
| <ul style="list-style-type: none"> ■ 국내산 쌀 전분 및 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화 | 10 | 70 | -기존 옥수수전분 기반 전분 및 제품과 개발된 쌀전분 기반 전분 및 전분당 제품의 특성 비교 및 경제성 분석 완료 - 대량생산 공정 구축 및 시제품 생산 연구를 수행하면서 힐링숨농장 영농조합법인에 노하우기술이전 완료 -자체 생산 및 OEM 방식을 통해 제품화 4건, 매출액 8.32백만원의 사업화 성과 창출 |
| <ul style="list-style-type: none"> ■ 클린라벨 쌀전분 생산을 위한 생촉매 쌀전분 추출공정 구축 및 기존 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가 | 10 | 100 | -국내 쇄미 배출현황 조사 및 쌀전분 원료로 쇄미의 적합성을 평가 완료 -생촉매 쌀전분 추출공정의 적용가능성 평가 및 쌀전분 생산공정 설계 완료 -쌀전분 소재의 인공장액을 이용한 소화흡수평가 완료 |
| <ul style="list-style-type: none"> ■ 수입전분 대체 및 차별화를 위한 쌀전분의 적용방안 탐색과 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가 | 5 | 100 | -유사한 최종점도 또는 최고점도를 가지는 쌀전분과 옥수수전분(또는 소맥전분)의 물리적 특성 규명 및 기준 설정 완료 -동물모델을 이용한 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 분석완료 |
| <ul style="list-style-type: none"> ■ 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 가공식품 적용연구 및 소화·흡수 특성에 따른 생리적 영향 규명 | 10 | 100 | -개발된 쌀 전분 및 전분당 소재들의 가공식품에 대한 영향 탐색 및 식품유형별 적용기준 설정 -개발된 생리적 기능 강화 쌀전분 소재의 소화·흡수 기작 및 당/지질 대사에 미치는 효과 규명 -개발된 생리적 기능 강화 쌀전분 소재의 지구력 증진 활성 평가 완료 |
| <ul style="list-style-type: none"> ■ 용매치환 가압처리를 이용한 Clean label 무정형입자쌀전분 제조기술 개발 | 5 | 100 | -고압처리 및 수분함량 조절을 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 확립 -열처리 및 에탄올함량 조절을 통한 클 |

| | | | |
|--|-----|-----|--|
| | | | 린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 확립 -개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성 분석 완료 |
| <ul style="list-style-type: none"> 열처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 clean label 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발 | 10 | 100 | -고압처리 무정형입자쌀전분의 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발 완료 -에탄올 무정형입자쌀전분의 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발 완료 -개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성 분석 완료 |
| <ul style="list-style-type: none"> 압력처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 clean label 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발 | 10 | 100 | -고압 무정형입자쌀전분의 annealing 및 pressure moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술을 개발 완료 -에탄올 무정형입자쌀전분의 annealing 및 pressure moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술 개발 완료 -개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성 분석 완료 |
| <ul style="list-style-type: none"> 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 평가 및 쌀전분 기반 기능성 소재 생산을 위한 클린라벨 제조 전략 수립 | 5 | 100 | -기존 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 기준 SDS, RS함량 목표 지표를 설정 (SDS:10-15%, RS:25-30%) -클린라벨 공정 확립을 위한 화학적 첨가물 배제 환경에서의 효소반응 조건 확립 및 반응산물(β -limit dextrin) 사슬분포도 확인 |
| <ul style="list-style-type: none"> 소화흡수율 저감 기능성 전분 생산 최적화를 위한 클린라벨 제조 공정 확립 | 10 | 100 | - β -limit dextrin의 SDS/RS 함량 증가를 위한 물리적 공정(annealing)과 지질반응 공정 확립 -물리적 공정과 지질반응 공정을 통해 SDS 10%, RS 28.2% 달성 -소화흡수율 저감 효과의 구조적 요인을 구명하여 과학적 성과 달성 |
| <ul style="list-style-type: none"> 소화흡수율 저감 기능성 전분 특성 평가 및 식품 적용시험 | 10 | 90 | -식품적용을 시험을 위한 친환경 대량 생산 공정 확립 -지질중합체 형성능 증가를 위한 고분자 분획 공정 확립 - β -limit dextrin을 활용한 지질중합체의 물리적 특성 평가 완료 -단백질 셰이크, 즉석스프 적용 및 식품학적 특성 평가(관능적 특성 제외) |
| 합계 | 100 | 96 | |

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

- 본 연구과제는 국내산 쌀 및 부산물에 의한 클린라벨 쌀 생전분 소재화 및 효소적 쌀전분 추출·정제 양산기술을 통해 국내 대표적인 잉여 농산자원인 쌀을 고부가가치 소재로 전환하여 제품화 및 매출을 일으키는 사업화 단계까지 체계적으로 진행된 과제이다.
- 자체 설비(분무 건조기) 개조를 통해 물리적 특성이 우수한 냉수가용성 쌀전분(RCWS)을 제품화하였으며, 수입전분을 대체할 수 있는 쌀 전분의 물리적 특성을 규명하고 대체 기준을 설정하여 제시하였다.
- 추가적으로, 본 연구과제에서는 쌀 전분으로부터 고부가가치 기능성 전분 소재 3종 이상을 개발하였으며, 이를 통해 기존 생산되고 있는 화학적 변성전분과 수입 클린라벨 전분 대체 및 신수요 시장을 개척 할 수 있을 것으로 기대된다.
- 동물모델을 이용해 앞서 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 생리 기능적 우수성을 규명하였고, 이러한 연구는 앞으로 개발될 전분 소재의 기능성을 밝히는 모델 시스템으로 활용 될 것이다.
- 더 나아가, 본 연구는 국내 쌀전분 시장과 클린라벨 전분 시장의 개척 및 활성화를 위한 근거로 활용될 수 있을 것이다.

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

- 국내 쌀전분 시장의 작은 규모와, 국내산 쌀 가격의 지속적 상승과 같은 수급 불안정성 등으로 인해 현 상황으로는 자사 공장에서 자체 대량생산이 불가하여, OEM 방식으로 쌀전분을 생산 및 판매하고 있다.
- 하지만, 지속적인 쌀전분 소재의 판촉 활동을 통해 점진적으로 시장규모를 확대하는 전략을 활용하여 추후 시장규모가 충분히 성장한다면, 설비 투자를 통한 자사 생산을 검토하여 사업을 확대할 계획이다.

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

- 본 연구과제를 통해 개발된 다양한 클린라벨 쌀전분소재 제조에 필요한 친환경 공정을 쌀전분 뿐만 아니라 다양한 국내 전분소재에 적용하여 다양한 물리적 특성을 갖는 고부가가치 소재 개발을 위한 지속적인 원료 다변화 연구가 추가적으로 필요할 것으로 사료된다.
- 보다 구체적으로 예를 들면, 생리적 기능 강화 쌀전분 소재 제조기술의 경우, 투입되는 주정과 지질의 함량을 최소화시킬 수 있는 대량생산 공정의 최적화 연구가 보완될 필요가 있다.

IV. 보안성 검토

1. 연구책임자의 의견

보안성은 일반적으로 적합함.

2. 연구기관 자체의 검토결과

보안성은 일반적으로 적합함.

[별첨 3]

연구성과 활용계획서

1. 연구과제 개요

| | | | | |
|--------|--|--------------|---------|----------------|
| 사업추진형태 | <input type="checkbox"/> 자유응모과제 <input checked="" type="checkbox"/> 지정공모과제 | 분 야 | 전분, 식품 | |
| 연구과제명 | 수입 전분대체 고품질 쌀 전분 소재 대량 생산기술 개발 | | | |
| 주관연구기관 | 대상(주) | | 주관연구책임자 | 박경옥 |
| 연구개발비 | 정부출연 연구개발비 | 기업부담금 | 연구기관부담금 | 총연구개발비 |
| | 818,000,000원 | 545,400,000원 | - | 1,363,400,000원 |
| 연구개발기간 | 2018.04.30. ~ 2020.12.31. | | | |
| 주요활용유형 | <input checked="" type="checkbox"/> 산업체이전 <input type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input checked="" type="checkbox"/> 기타(논문게재) <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:) | | | |

2. 연구목표 대비 결과

| 당초목표 | 당초연구목표 대비 연구결과 |
|--|---|
| ① 쌀전분 시장현황 및 제품분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 전략 구축 | -쌀전분 소재들의 국외 시장, 제품 및 제조기술 조사를 수행하였음. -클린라벨 전분소재의 국외 시장, 제품 및 제조기술 조사 수행하였음. -국외 상업화된 쌀전분 소재들의 물리화학적, 열적 및 유변학적 특성을 평가하였음. -국외 상업화된 클린라벨 전분 소재들의 물리화학적, 열적 및 유변학적 특성을 평가하였음. -국외의 상업화된 쌀전분 및 클린라벨 전분 소재 특성들의 비교분석을 통한 국내산 쌀전분 소재 개발 로드맵을 구축하였음. |
| ② 쌀전분과 생축매 반응을 활용한 클린라벨 전분당 개발 및 제품화 기술 구축 | -쌀전분을 활용한 전분당 소재개발 및 제조공정을 설계하였음. -3개의 제조 과정 단계를 구축하였음. 이는 첫째, 쌀전분을 추출하는 단계, 둘째, 쌀전분을 활용한 당류 제품 제조 과정, 셋째, 쌀전분 추출 과정 중 생성된 부산물(Tailed 전분)을 활용한 쌀단백질 및 쌀물엿 제조 과정임. |
| ③ 국내산 쌀 전분 및 전분당 소재들의 양산기술 구축 및 제품화 | -기존 옥수수전분 기반 전분당과 개발된 쌀전분 기반 전분당의 특성 비교 및 경제성 분석을 수행하였음. -옥수수전분 기반 당류 제품에 비해 쌀전분 기반 당류제품의 가격이 매우 비쌌음을 확인하였음. -쌀물엿의 경우, 일부 수제로 생산되는 고가의 쌀초정과의 가격 경쟁성은 있는 것으로 판단하였음. -분무건조 기술을 활용한 쌀냉수가용전분(RCWS) 시제품 |

| | |
|--|---|
| | <p>1종을 제품화하고, 응용연구를 수행하였음.</p> <p>-제1협동연구기관은 대량생산 공정 구축 및 시제품 생산 연구를 수행하면서 힐링숨농장 영농조합법인에 노하우기술이전을 하였음.</p> <p>-OEM 방식을 통해 제품화 3건, 매출액 8.32백만원의 사업화 성과를 창출하였음.</p> |
| <p>④ 클린라벨 쌀전분 생산을 위한 생촉매 쌀전분 추출공정 구축 및 기존 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가</p> | <p>-국내 쇄미 배출현황 조사 및 쌀전분 원료로 쇄미의 적합성을 평가하였음.</p> <p>-추가 선별공정의 필요여부와 조단백질 및 총전분함량을 고려할 때, 평택 지역의 RPC에서 수거한 쇄미가 쌀전분 원료로 적합함.</p> <p>-고미와 쇄미에 대한 기 구축된 생촉매 쌀전분 추출공정의 적용가능성 평가 및 쌀전분 생산공정 설계를 수행하였음.</p> <p>-기존 알칼리침지법과 개발된 효소적 추출·정제법에 의한 쌀전분들의 가공적성 비교분석을 진행하였음.</p> <p>-인공장액을 이용한 소화흡수평가를 진행한 결과, 쌀전분, 옥수수전분, Rstar-80, KRS-3 및 Novation은 섭취 후 30분 이내에 소화 흡수되며, Rstar-80 및 KRS-3는 비교적 체내에서 소화 흡수 정도가 낮아지는 것을, Fibersol은 소장에서 분해되지 않다는 것을 확인하였음.</p> |
| <p>⑤ 수입전분 대체 및 차별화를 위한 쌀전분의 적용방안 탐색과 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성 평가</p> | <p>-쌀전분은 감자전분과 타피오카전분 등 서류 전분들을 대체할 수 없었음.</p> <p>-유사한 최종점도 또는 최고점도를 가지는 쌀전분과 옥수수전분(또는 소맥전분)의 물리적 특성을 규명하고 기준을 설정하였음.</p> <p>-동물모델을 이용한 개발된 쌀전분 소재들의 소화·흡수 특성을 분석하였음.</p> <p>-Fibersol[®] 과 β-LDXLA complex 시료에서 glucose와 비교시 각각 44.2%와 37.2%의 낮은 혈당수치를 보여주었음.</p> <p>-β-LDXLA complex가 가장 우수한 소화흡수 저감 기능을 나타내었음.</p> |
| <p>⑥ 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 가공식품 적용연구 및 소화·흡수 특성에 따른 생리적 영향 규명</p> | <p>-개발된 쌀 전분 및 전분당 소재들의 가공식품에 대한 영향 탐색 및 식품유형별 적용기준을 구축하였음.</p> <p>-개발된 생리적 기능 강화 쌀전분 소재의 소화·흡수 기작 및 당/지질 대사에 미치는 효과를 규명하였음.</p> <p>-개발된 생리적 기능 강화 쌀전분 소재의 지구력 증진 활성을 평가하였음.</p> <p>-동물모델을 이용한 개발된 쌀 전분과 전분당 소재들의 생리적 기능 강화 소재를 개발중임.</p> |
| <p>⑦ 용매치환 가압처리를 이용한 Clean label 무정형입자 쌀전분 제조기술 개발</p> | <p>-고압처리 및 수분함량 조절을 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술을 확립하였음.</p> <p>-열처리 및 에탄올함량 조절을 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술을 확립하였음.</p> <p>-개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성을 분석하였음.</p> |
| <p>⑧ 열처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 clean label 무정형입자쌀전분의 물리</p> | <p>-고압처리 무정형입자쌀전분의 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분</p> |

| | |
|---|--|
| <p>적 특성 변형기술 개발</p> | <p>제조기술을 개발하였음. -에탄올 무정형입자쌀전분의 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술을 개발하였음. -개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성을 분석하였음.</p> |
| <p>⑨ 압력처리를 이용한 annealing 및 heat moisture treatment를 통한 clean label 무정형입자쌀전분의 물리적 특성 변형기술 개발</p> | <p>-고압 무정형입자쌀전분의 annealing 및 pressure moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술을 개발하였음. -에탄올 무정형입자쌀전분의 annealing 및 pressure moisture treatment를 통한 클린라벨 무정형입자쌀전분 제조기술을 개발하였음. -개발된 클린라벨 무정형입자쌀전분의 물리화학적 특성을 분석하였음.</p> |
| <p>⑩ 기존의 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 평가 및 쌀전분 기반 기능성 소재 생산을 위한 클린라벨 제조 전략 수립</p> | <p>-기존 소화흡수율 저감 기능성 전분 소재 기준 SDS, RS함량 목표 지표를 설정하였음. (SDS:10-15%, RS:25-30%) -클린라벨 공정 확립을 위한 화학적 첨가물 배제 환경에서의 효소반응 조건 확립 및 반응산물(β-limit dextrin) 사슬분포도를 확인하였음.</p> |
| <p>⑪ 소화흡수율 저감 기능성 전분 생산 최적화를 위한 클린라벨 제조 공정 확립</p> | <p>-β-limit dextrin의 SDS/RS 함량 증가를 위한 물리적 공정(annealing)과 지질반응 공정을 확립하였음. -물리적 공정과 지질반응 공정을 통해 SDS 10%, RS 28-2% 달성하였음 -소화흡수율 저감 효과의 구조적 요인을 구명하여 과학적 성과를 달성하였음.</p> |
| <p>⑫ 소화흡수율 저감 기능성 전분 특성 평가 및 식품 적용시험</p> | <p>-식품적용을 시험을 위한 친환경 대량생산 공정을 확립하였음. -지질중합체 형성능 증가를 위한 고분자 분획 공정을 확립하였음. -β-limit dextrin을 활용한 지질중합체의 물리적 특성 평가를 완료하였음. -단백질 셰이크, 즉석스프 적용 및 식품학적 특성 평가를 수행하였음.(관능적 특성 제외)</p> |

* 결과에 대한 의견 첨부 가능

3. 연구목표 대비 성과

| 성과 목표 | 사업화지표 | | | | | | | | | | 연구기반지표 | | | | | | | | | |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|------------------|----------|---------|--------------|------------------|------------------|----------|----------|------------------|------------------------|--------------------------------|
| | 지식 재산권 | | | 기술 실시 (이전) | | 사업화 | | | | | 기술 인증 | 학술성과 | | | | 교육 지도 | 인력 양성 | 정책 활용-홍보 | | 기 타 (타 연구 활용 등) |
| | 특 허 출 원 | 특 허 등 록 | 품 종 등 록 | 건 수 | 기 술 료 | 제 품 화 | 매 출 액 | 수 출 액 | 고 용 창 출 | 투 자 유 치 | | 논문 | | 학 술 발 표 | 정 책 활 용 | | | 홍 보 전 시 | | |
| | | | | | | | | | | | | SC I | 비 SC I | | | | | | 논 문 평 균 IF | |
| 단위 | 건 | 건 | 건 | 건 | 백 만 원 | 건 | 백 만 원 | 백 만 원 | 명 | 백 만 원 | 건 | 건 | 건 | 건 | 명 | 건 | 건 | | | |
| 가중치 | 5% | 2% | | 3% | | 30% | 15% | | 15% | | | | 15% | | 15% | | | | | |
| 최종목표 | 3 | 2 | | 3 | | 6 | 5 | | 1 | | 4 | 4 | | 9 | | 4 | | | | |
| 연구기간내 달성실적 | 4 | 0 | | 2 | 16 | 4 | 83 | | 1 | | 4 | 2 | 235 | 27 | | 5 | | | | |
| 달성율(%) | 100 | 0 | | 67 | | 67 | 100 | | 100 | | 100 | 50 | | 100 | | 100 | | | | |

4. 핵심기술

| 구분 | 핵심기술명 |
|----|---------------------------------|
| ① | 단백질분해효소를 이용한 쌀전분 추출정제 방법 |
| ② | 에탄올 및 초고압을 이용한 무정형 입자 전분의 제조방법 |
| ③ | 침수형 자외선 조사 처리에 의한 클린라벨 전분의 제조방법 |
| ④ | 생리적 기능 강화 클린라벨 쌀전분 소재 개발 |

5. 연구결과별 기술적 수준

| 구분 | 핵심기술 수준 | | | | | 기술의 활용유형(복수표기 가능) | | | | |
|-------|----------|----------|----------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|----------------|----------|----|
| | 세계 최초 | 국내 최초 | 외국기술 복 제 | 외국기술 소화·흡수 | 외국기술 개선·개량 | 특허 출원 | 산업체이전 (상품화) | 현장애로 해 결 | 정책 자료 | 기타 |
| ①의 기술 | | v | | | | | v | | | |
| ②의 기술 | | v | | | | v | | | | |
| ③의 기술 | | v | | | | v | | | | |
| ④의 기술 | | v | | | | | | | | v |

* 각 해당란에 v 표시

6. 각 연구결과별 구체적 활용계획

| 핵심기술명 | 핵심기술별 연구결과활용계획 및 기대효과 |
|-------|---|
| ①의 기술 | <ul style="list-style-type: none"> 제1협동연구기관에서 힐링습농장 영농조합법인으로 노하우 기술이전을 완료함. 본 기술을 통해, 제품화 3건, 매출액 8.32백만원의 사업화 성과를 창출하였음. 추후 지속적인 제품 개발 및 사업화에 활용 기대 |
| ②의 기술 | <ul style="list-style-type: none"> 관련 연구결과는 SCI급 논문으로 출간하였음. 관련 연구결과를 특허출원하였음. 이를 기반으로 추후 사업화 검토 예정임. |
| ③의 기술 | <ul style="list-style-type: none"> 관련 연구결과를 특허출원하였음. 제1협동연구기관에서 주관연구기관으로 특허권 양도 기술이전을 완료하였음. 이를 기반으로 주관연구기관에서 사업화 검토 예정임. |
| ④의 기술 | <ul style="list-style-type: none"> 고순도의 type5 저항전분 생산을 위한 친환경 공정으로 활용 기대 다이어트용 단백질쉐이크, 즉석스프 등의 기능성 식품소재로서 제품화 기대 관련 연구결과는 SCI 논문 1건 제출, 2건 제출 예정임. |

7. 연구종료 후 성과창출 계획

| 성과목표 | 사업화지표 | | | | | | | | | | 연구기반지표 | | | | | | | | |
|---------------|--------|------|------|-----------|-----|-----|-----|-----|------|------|--------|--------|---------|----------|------|------|----------|-------|---------------|
| | 지식 재산권 | | | 기술실시 (이전) | | 사업화 | | | | | 기술인증 | 학술성과 | | | 교육지도 | 인력양성 | 정책 활용-홍보 | | 기타 (타연구 활용 등) |
| | 특허출원 | 특허등록 | 품종등록 | 건수 | 기술료 | 제품화 | 매출액 | 수출액 | 고용창출 | 투자유치 | | 논문 SCI | 논문 비SCI | 논문 평균 IF | | | 학술발표 | 정책 활용 | |
| 단위 | 건 | 건 | 건 | 건 | 백만원 | 건 | 백만원 | 백만원 | 명 | 백만원 | 건 | 건 | 건 | 건 | 명 | | | | |
| 가중치 | 5% | 2% | | 3% | | 30% | 15% | | 15% | | | | | 15% | 15% | | | | |
| 최종목표 | 3 | 2 | | 3 | | 6 | 5 | | 1 | | 4 | 4 | | 9 | 4 | | | | |
| 연구기간내 달성실적 | 4 | 0 | | 2 | 16 | 4 | 8.3 | | 1 | | 4 | 2 | 23 | 27 | 5 | | | | |
| 연구종료후 성과창출 계획 | | 2 | | | | | | | | | 3 | | | | | | | | |

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구 결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.