

전분의 역할을 중심으로 본 빵의 노화현상

김 성 곤

한국과학기술연구소 식량자원연구소

On Bread Staling with Emphasis on the Role of Starch

Sung-Kon Kim

Food Resources Laboratory, Korea Institute of Science & Technology Seoul, Korea

1. 머릿말

빵의 상업적 수명은 대개 2일이내로서 이는 대부분 빵의 노화현상(bread staling)에 기인한다. 미국의 1969년도 빵의 생산량은 630만톤이었는데⁽¹⁾ 이 중 약 8% (50만톤)는 노화에 의해 처음부터 상업적 가치를 잃게 된다.⁽²⁾ 따라서 빵의 노화문제는 제빵인 및 소비자 입장에서 볼 때 경제적인 중요성을 갖게 된다.

빵은 주로 단백질, 전분 및 물이 대략 1 : 6 : 5의 비

율로 구성되어 있다.⁽³⁾ 또한 밀가루에는 약 2~3%의 pentosans가 존재하는데⁽⁴⁾ 이 중의 0.5~0.8%는 수용성이다.⁽⁵⁾ 나머지는 알칼리 용액에 녹는데 이를 편이상 불용성 pentosans라 하기로 한다. 수용성 pentosans의 구조는 Fig. 1 과 같다.⁽⁶⁾

밀가루에는 단백질, 탄수화물 및 지질이 주성분을 이루는데 이들의 상호관계는 Fig. 2와 같다.⁽⁷⁾ 즉 밀가루에는 이들 주성분에 일련의 중간화합물(transitional compounds)이 존재하며 이들은 각 성분사이에 물리적

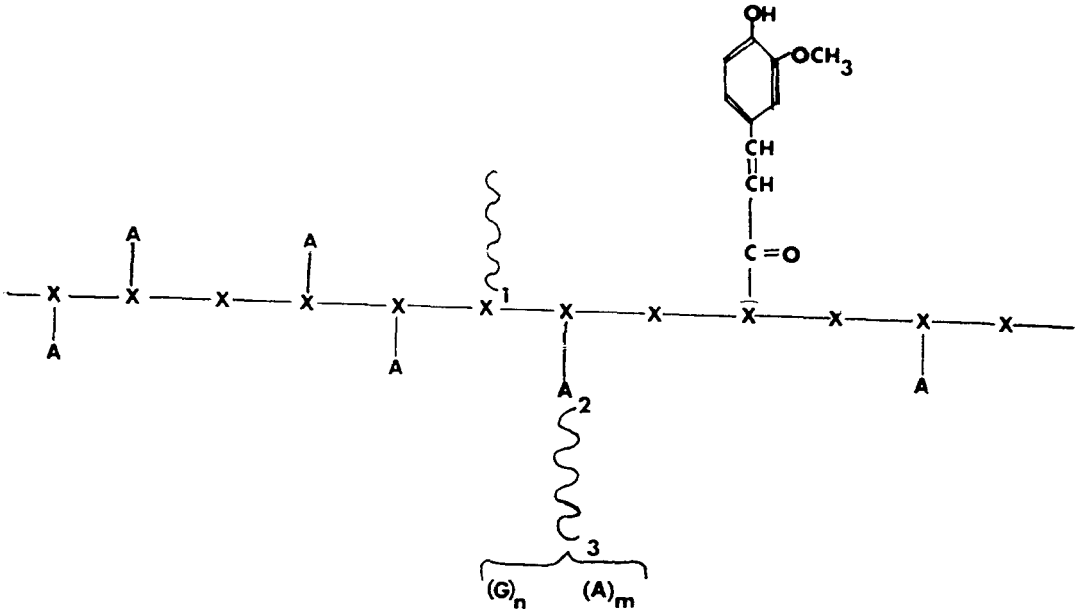


Fig. 1. Possible structures for a wheat pentosans. X= β -D-xylopyranose units; A= α -L-arabinofuranose units; G=galactose units; 1, 2, 3=possible linkages between carbohydrates and protein.

본 총설은 1976년 5월 22일에 열렸던 본학회 춘계 학술발표회에서의 특별강연 요지이다.

화학적 결합을 가능케한다. 따라서 궁극적으로 빵의 주성분을 이루게 되는 이들 밀가루의 각 성분들이 빵의 노화에 중요한 역할을 하리라는 것은 쉽게 짐작할 수 있다.

본 총설에서는 특히 단백질, pentosans 및 빵의 저장 온도가 빵의 노화에 미치는 전분의 역할에 어떠한 영향을 주는가에 대해 중점적으로 서술하고자 한다.

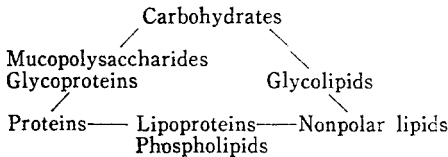


Fig. 2. Relationships between components of wheat flour.

2. 빵의 노화

넓은 의미로 빵의 노화란 제빵후에 일어나는 모든 변화를 가르킨다고 볼 수 있다. 가장 적합한 정의는 “부패 미생물의 작용에 의한 변화외에 crumb에서 일어나는 변화에 의해 소비자의 제빵 제품에 대한 기호성 감소 현상”(8)이라고 하겠다.

빵의 노화는 crust 및 crumb staling을 포함하게 된다. Crust staling은 수분의 이동에 의해 crust가 부드럽게 되는 현상이다. (2) 반면에 crumb staling은 상당히 복잡한 물리적 및 화학적 변화에 기인하는데 가장 중요한 변화는 crumb의 firming현상이다. 따라서 빵의 노화중 가장 중요한 변화는 ① crumb firming ② flavor, aroma 및 texture의 변화 및 ③ crust crispness의 잃음이라고 볼 수 있다.

3. 전분의 역할

전분의 변화가 빵의 노화에 중요한 역할을 한다는 것은 X-ray diffraction 방법에 의해 반세기 전에 알려졌다. (9)

최근 Cornford등(10)은 bread crumb의 elastic modulus와 시간 및 온도와의 관계를 연구한 결과 빵의 노화는 온도가 0°C에 접근할 수록 빠름을 발견하였다. 이는 분자들의 ordered arrangement 즉 결정화가 crumb firmness에 주원인임을 암시하며 또한 이는 단순한 물리적 현상임을 가르킨다.

만일 crumb modulus와 전분의 결정화사이에 직선적인 상관관계가 있다고 가정하면 전분의 결정화 과정은 소위 Avrami 이론(11,12,13)에 의해 결정되어질 수 있다.

Avrami공식은 $\theta = \exp(-kt^n)$ 으로 표시되는데 이때 θ 는 어느 시간(t)후 결정화되지 않은 전분의 fraction, k

는 결정화 속도 그리고 n은 Avrami exponent를 가르킨다. Avrami exponent는 전분 결정화 mode를 특징지우며 그 mode에 따라 1-4의 값을 가지게 된다(Table 1). (14)

Table 1. Values for the Avrami exponent(n) for various types of nucleation and growth

n	
3+1=4	Spherulitic growth from sporadic nuclei
3+0=3	Spherulitic growth from instantaneous nuclei
2+1=3	Disc-like growth from sporadic nuclei
2+0=2	Disc-like growth from instantaneous nuclei
1+1=2	Rod-like growth from sporadic nuclei
1+0=1	Rod-like growth from instantaneous nuclei

n is a combined function of the number of dimensions in which growth takes place, and the order of the time dependence of the nucleation process (0 or 1)

Cornford등(10)은 위의 Avrami이론을 적용하여 그들의 이론적 결과, 즉 빵의 노화에 있어서의 전분 결정화의 역할을 증명하였다. Axford및 Colwell,(15) McIver등,(16) 그리고 Colwell등(17)은 θ 및 전분 결정화 과정을 직접 측정할 수 있는 differential thermal analysis방법을 채택하여 Cornford등(10)의 결과를 재차 확인하였다. 즉 Avrami exponent(n)는 빵의 경우(10)나 전분 gel의 경우(16,17,18) 모두 1로서 이는 빵의 노화에 있어서 전분 결정화 mode는 전분 gel과 동일함을 가르킨다. (Table 1참조).

4. Amylose 및 amylopectin의 역할

이상 설명한 바와 같이 빵의 노화의 기본 기작은 crumb중의 전분 fraction의 결정화에 기인한다면, amylose 및 amylopectin중 어느 것이 노화에 기여하는가. 여기에 대해서는 많은 연구(2,19,20,21)가 되어 왔으나 아직 정확한 답이 없는 실정이다.

빵의 노화에 미치는 전분 결정화의 역할에 대해 Senti 및 Dimler (22)의 결과를 요약하면 다음과 같다. 즉 oven에서 빵을 굽는 도중에 전분의 호화(gelatinization)가 일어나게 되는데 일단 빵을 식히는 과정에서는 호화된 전분(amorphous state)은 에너지가 낮은 상태인 결정 상태로 되돌아 가게 된다. 이 결정상태는 전분의 약 15%에 지나지 않지만 분자량이 큰 amylose가 이 반응에 관여하므로 전체 전분 gel의 rigidity에 영향을 미치게 된다. 다시 말하면 amylose의 retrogradation이 빵의 노화중 crumb firmness에 영향을 미치게 된다.

Retrogradation이란 전분의 용액을 방치했을때 일어나는 전분의 계속적인 침전현상으로서 결국 결정화(crystallization)과정이라고 볼 수 있다. Hollo등⁽²³⁾에 의하면 순수한 amylose 용액에 있어서 amylose retrogradation은 ① amylose의 helical configuration의 파괴, ② 결합수(bound water)의 잃음 및 분자간의 재 배열 그리고 ③ 인접 분자간의 수소결합의 형성의 세단계로 일어나게 된다. 처음 두 반응은 에너지를 요구하게 되지만 이것은 셋째 단계에서 일어나는 에너지 방출로 충당되기도 남게되므로 결국 amylose retrogradation과정은 exothermic이라 할 수 있다.⁽²⁴⁾

이에 반하여 Schoch⁽²⁵⁾는 빵의 노화중 전분의 역할은 호화된 전분 입자내에서의 amylopectin fraction의 물리적 변화에 기인한다고 보고하였다. 즉 oven에서 빵을 굽는 도중 즉 전분의 호화 과정중 amylose는 용해되어 전분 입자 밖으로 나오게되며 결국 입자 사이에 불용성의 gel을 형성하게 된다. 따라서 amylose는 제빵후 완전한 retrogradation에 의해 빵의 노화중 그 이상의 변화를 보이지 않게 된다. 한편 amylopectin은 빵의 저장중 amylopectin사이의 branch들이 서로 결합을 하게 되며 이 amylopectin retrogradation이 결국 crumb firmness를 초래하게 된다.

최근 김⁽¹⁸⁾은 전분—pentosans의 gel을 사용한 이론적인 연구에서 비록 적은 양이긴 하지만 amylose retrogradation도 전분의 결정화 초기에 일어남을 보고하였다. 따라서 amylose는 전분화 결정화 초기에 amylopectin과 함께 영향을 주며 그후는 amylopectin만이 전분의 결정화를 좌우하게 된다. 즉 전분의 결정화는 amylose 및 amylopectin의 retrogradation으로 특징지어 진다고 볼 수 있다. 이 결과는 고농도의 전분 gel에서는 amylose 및 amylopectin이 같이 섞이게되어 amylose와 amylopectin의 바깥 branch들이 알맞게 배열되면 이들 사이에 수소 결합이 가능케 되어 같이 침전한다고 한 Collins⁽²⁴⁾의 보고와 일치하는 것이다.

5. 단백질의 역할

일반적으로 빵의 단백질 함량과 빵의 노화 속도는 부의 상관 관계를 보인다.^(26,27) 이를 설명하기 위해서는 ① 증가된 단백질에 의한 전분의 회석 효과 및 ② 빵의 부피 증가의 두 요인을 생각할 수 있다. 전분이 빵의 노화에 제1차적인 역할을 한다고 보면 단백질 함량이 높은 빵은 전분 함량이 낮게 되므로 상대적으로 노화 속도가 느리게 된다. Erlander 및 Erlander⁽²⁸⁾는 밀 단백질(gliadin 및 glutenin)의 amide group과 전분의 hydroxyl group과의 수소 결합에 의해 전분의 retrogra-

dation을 방지할 수 있다고 제안하였다. 즉 단백질 함량이 높아질 수록 단백질—전분의 결합이 증가하게 되므로 결정화할 수 있는 전분량이 줄어 들게된다. 그러나 이론적으로 단백질을 전분보다 더 많이 증가시켜도 전분의 특성상 전분의 결정화는 일어나게 된다.⁽²⁸⁾

빵의 부피가 커질수록 빵의 softness가 증가하게 된다.⁽²⁷⁾ 즉 crumb firmness가 감소된다.

또 한가지 단백질과 빵의 노화에 언급할 점은 단백질의 질(quality)의 영향이다. Steller 및 Bailey,⁽²⁹⁾ Prentice등⁽²⁷⁾, Ponte등⁽³⁰⁾ 그리고 Pelshenke 및 Hampel⁽²⁵⁾은 밀가루의 strength는 빵의 노화 속도와 반비례한다고 보고하였다. 최근 김⁽¹⁸⁾은 빵의 노화에 미치는 단백질의 영향은 단순한 전분의 회석 효과에 의한 것이며 단백질의 질 및 빵의 부피는 빵의 노화 속도에 영향이 없다고 보고하였다.

빵의 단백질 함량이 crumb에서 추출된 수용성 전분에 미치는 영향은 Table 2와 같다.⁽³¹⁾ 즉 수용성 전분은 단백질 함량과는 부의 상관 관계를 보이며 특히 여기에서 주목할 점은 Bread C의 경우 수용성 전분의 조성중 amylose함량은 거의 무시할 수 있을만큼 적은 양이라는 것이다. 따라서 이 결과는 빵의 단백질 함량이 증가할 수록 amylose가 빵의 노화에 미치는 영향은 감소됨을 가리킨다고 볼 수 있다. 즉 Bread C의 경우에는 amylopectin이 전적으로 노화에 영향을 준다고 할 수 있다.

Table 2. Effect of staling on the quantity and composition of soluble starch extracted from bread crumb^a

Bread ^b	Day	Soluble starch (%)	Composition of soluble starch	
			Amylose (%)	Amylopectin (%)
A	0	3.34	0.52	2.82
	1	2.16	0.19	1.97
	2	1.72	0.14	1.58
	5	1.22	0.10	1.12
B	0	2.36	0.39	1.97
	1	1.60	0.12	1.48
	2	1.14	0.08	1.08
C	5	1.08	0.07	1.02
	0	1.49	0.06	1.43
	1	1.35	0.04	1.31
	2	1.12	0.04	1.09
	5	1.02	0.03	0.99

a) All results reported on a dry basis

b) Bread storage temperature was 21°C. Flour protein contents (N×5.7) of A,B and C were 11.0, 13.9 and 21.6%, respectively, on a 14% moisture basis.

6. Pentosans의 역할

Gilles 등⁽³²⁾은 crumb에서 추출한 “수용성전분”에 존재하는 수용성 pentosans는 0.2% amylose용액의 결정화를 저해한다고 보고 하였으며 Casier⁽³³⁾와 Casier 등⁽³⁴⁾은 불용성 pentosans는 빵의 노화 속도를 크게 떨어뜨린다고 보고하였다.

김⁽¹⁸⁾은 pentosans와 전분의 결합 가능성을 전분, 전분-amylose 및 전분-amylopectin의 gel을 써서 검토하였다. 즉 pentosans는 전분의 retrogradation속도를 줄이는데 이는 불용성 pentosans이 더 효과적이었다 (Table 3). 수용성 pentosans는 amylose의 결정화를, 불용성 pentosans는 amylose 및 amylopectin의 결정화를 저해함으로써 전분 gel의 retrogradation 속도에 영향을 주었다. Pentosans은 전분의 호화과정에는 영향이 없었으며 전분의 결정화가 시작될 때 영향을 미치게 된다.

Table 3. Effect of pentosans on the Avrami exponent and the time constant of 50 % starch gels stored at 21°C

Gels	Avrami exponent (n)	Time constant (1/k)
Starch (S)	0.98	3.80
S-soluble pentosan	0.70	5.33
S-insoluble pentosan	0.80	7.51

Pentosans은 또한 단백질 (gluten)과도 결합하게 되는 데⁽³⁵⁾ 앞에서 설명한 전분과 단백질의 결합 가능성을 고려한 때 실제 pentosans의 빵의 노화 과정중의 역할은 매우 복잡할 것으로 예상된다. 그러나 김⁽¹⁸⁾의 연구에 의하면 밀가루에서 추출, 정제된 pentosans을 가했을 때 그 빵의 노화 과정은 전분-pentosans gel의 결정화와 비슷한 결과를 보인다. 따라서 pentosans은 단백질보다는 전분과 결합 가능성이 높다고 볼 수 있으며 이 전분-pentosans의 결합이 빵의 노화 과정에서 중요한 역할을 한다고 볼 수 있다.

7. 빵의 저장온도가 전분의 역할에 미치는 영향

빵의 노화중에 전분의 결정화가 crumb firmness에 결정적인 역할을 한다는 것은 주지의 사실이나 전분외에 단백질의 변화^(36,37,38,) 및 수분의 재분배^(22,36,37,39,40)도 crumb firmness에 영향을 주게 된다고 알려져 있다.

전분의 결정화는 이미 앞에서 설명한 바와 같이 negative temperature coefficient를 가진 물리적 현상임에 비해 단백질의 변화 및 수분의 재분배는 positive temperature coefficient를 갖게 된다. 또 한가지 중요한

사실은 전분 gel⁽⁴¹⁾ (Table 4) 및 빵의 전분⁽⁴²⁾의 결정화는 열에 의한 가역적 반응이라는 것이다. 그러나 단백질의 변화⁽⁴¹⁾ 및 수분의 재분배는 비가역적이다. 따라서 빵의 저장 온도가 높을 수록 이들이 빵의 노화에 미치는 영향이 증가하게 되며 또한 높은 온도에서 저장한 빵을 가열 했을때 그의 crumb firmness는 신선한 빵(즉 노화되지 않은 빵)에 비해 높을 것이 예상된다.

Table 4. Firming of wheat starch gels during storage

% Moisture level (wet basis)	Age of gel (hour)	Young's modulus (kg/cm ²)
42.4	0.5	8
	1.0	10
	2.5	10
	72.0	20
	72.0	9*
	38.7	1.0
1.5		9
24.0		15
120.0		16
120.0		9*

* Modulus value obtained after the starch gel was reheated under oil at 100°C for 0.5 hour.

Kim 및 D'Appolonia⁽³¹⁾는 이상의 사실을 근거로 빵의 저장 온도가 전분의 역할에 미치는 영향을 연구하였는데 그들의 결과를 요약하면 다음과 같다. 빵의 저장온도가 2°C일때는 빵의 노화는 순전히 전분의 결정화에 의하는 반면 온도가 21°, 30° 및 35°C로 증가함에 따라 crumb firmness에 미치는 전분의 결정화는 각각 93, 50 및 20%이었다. 따라서 이 결과는 30° 및 35°C에서는 전분의 retrogradation 속도가 각각 21°C에 비해 2배 및 4배 느린것을 의미한다. Colwell 등⁽¹⁷⁾도 32°C에서 전분 gel의 retrogradation속도는 빵의 그것에 비해 3-4배 느리다고 보고하였다. 이들은 또한 43°C에서 6일간 빵을 저장했을 때 전분의 결정화는 crumb firmness에 약 20%정도 밖에 영향을 주지 못한다고 보고하였는데 이는 Kim 및 D'Appolonia⁽³¹⁾의 결과와 일치하고 있다.

Kim 및 D'Appolonia⁽³¹⁾의 연구 결과는 21°C 이상에서는 전분 결정화 외에 다른 요인(단백질 변화 혹은 수분의 재분배 혹은 모두)도 또한 빵의 노화에 관여함을 증명한 것이다.

빵의 저장 온도가 -1°에서 43°C까지는 Avrami exponent가 1로서^(17,31) 이는 저장 온도는 전분의 결정화 기작에는 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 그

러나 왜 저장 온도가 높아감에 따라 전분의 결정화 속도가 느린지는 알려져 있지 않다.

8. 맺는말

빵의 노화현상은 빵의 상업적 수명을 좌우하는 경제적인 문제로서 그 원인을 규명하기 위하여 지난 백여 년동안 많은 연구가 되어왔으나 아직 분명한 답이 없는 실정이다.

제한된 지면속에서 간단히 살펴 본바와 같이 전분의 결정화는 빵의 노화에 가장 중요한 역할을 하지만 빵의 저장 온도에 따라 다른 요인(단백질 및 수분)도 관여하게 된다. 그러나 실제 빵은 보통 실온에 보관하므로 이때 빵의 노화 현상은 바로 전분의 결정화로 특징 지워진다고 하겠다.

전분의 retrogradation은 또한 전분이 주성분인 식품의 저장성에 큰 역할을 한다. 즉 많은 열대 국가에서는 cassava, yam, 토란등의 전분 식품이 주식으로 이용되는데 이들의 대부분이 전분의 빠른 retrogradation 때문에 상업제품으로 개발되지 못하고 있다.

따라서 전분의 retrogradation에 대한 정확한 기작의 규명 및 그의 방지 또는 저해 방법에 대한 기술적 지식은 비록 빵의 노화뿐만 아니라 세계 식량 문제의 일부 해결에 큰 도움이 되리라는 것은 더 강조할 필요가 없겠다.

참 고 문 헌

- 1) Anonymous: *Baking Ind.*, **133**, 47 (1970).
- 2) Maga, J.A.: *CRC Crit. Rev. Food Technol.*, **5**, 443 (1975).
- 3) Willhoft, E.M.A.: *Baker's Digest*, **47**(6), 14 (1973).
- 4) Kulp, K.: *Cereal Chem.*, **45**, 339 (1968).
- 5) Neukom, H., Geissman, T. and Painter, T.J.: *Baker's Digest*, **41**(5), 52 (1967).
- 6) Neukom, H., Providoli, L., Gremli, H. and Hui, P.A.: *Cereal Chem.*, **44**, 238 (1967).
- 7) Wall, J.S.: *Cereal Sci. Today*, **16**, 412 (1971).
- 8) Bechtel, W.G., Meisner, D.F. and Bradley, W.B.: *Cereal Chem.*, **30**, 160 (1953).
- 9) Katz, J.R.: in *A comprehensive Survey of Starch Chemistry*, ed. by R.P. Walton, Chemical Catalog Co., New York, 1928.
- 10) Cornford, S.J., Axford, D.W.E. and Elton, G.A.H.: *Cereal Chem.*, **41**, 216 (1964).
- 11) Avrami, M.: *J. Phys. Chem.*, **7**, 1103 (1939).
- 12) Avrami, M.: *J. Phys. Chem.*, **8**, 212 (1940).
- 13) Avrami, M.: *J. Phys. Chem.*, **9**, 177 (1941).
- 14) Sharples, A.: *Introduction to Polymer Crystallization*, Edward Arnold, London, 1966.
- 15) Axford, D.W.E. and Colwell, K.H.: *Chem. Ind.* (London), 467 (1967).
- 16) McIver, R.G., Axford, D.W.E., Colwell, K.H. and Elton, G.A.H.: *J. Sci. Food Agric.*, **19**, 560 (1968).
- 17) Colwell, K.H., Axford, D.W.E., Chamberlain, N. and Elton, G.A.H.: *J. Sci. Food Agric.*, **20**, 550 (1969).
- 18) Kim, S.K.: *Ph. D. Thesis*, North Dakota State University (U.S.A.), 1976.
- 19) Schoch, T.J. and French, D.: *Cereal Chem.*, **24**, 231 (1947).
- 20) Zobel, H.F.: *Baker's Digest*, **47**(5), 52 (1973).
- 21) Pelshenke, P.F. and Hampel, G.: *Baker's Digest*, **36**(3), 48 (1962).
- 22) Senti, F.R. and Dimler, R.J.: *Baker's Digest*, **34**(1), 28(1960).
- 23) Hollo, J., Szejtli, J. and Gantner, S.: *Die Staerke*, **12**, 106 (1960).
- 24) Collins, R.: in *Starch and its Derivatives*, ed. by J.A. Radley, Chapman & Hall, Ltd., London, 1968.
- 25) Schoch, T. J.: *Baker's Digest*, **39**(2), 48 (1965).
- 26) Bechtel, W.G. and Meisner, D.F.: *Cereal Chem.*, **31**, 182 (1954).
- 27) Prentice, N., Cuendet, L.S. and Geddes, W.F.: *Cereal Chem.*, **31**, 188 (1954).
- 28) Erlander, S.R. and Erlander, L.G.: *Die Staerke*, **21**, 305 (1969).
- 29) Steller, W.R. and Bailey, C.H.: *Cereal Chem.*, **15**, 391 (1938).
- 30) Ponte, J.G., Titcomb, S.T. and Cotton, R.H.: *Cereal Chem.*, **39**, 437 (1962).
- 31) Kim, S.K. and D'Appolonia, B.L.: *Cereal Chem.* (in press).
- 32) Gilles, K.A., Geddes, W.F. and Smith, F.: *Cereal Chem.*, **38**, 229 (1961).
- 33) Casier, J.P.J.: *Br. Patent* 1,332,903 (October, 1973).
- 34) Casier, J.P.J., DePaeppe, G. and Brümmmer, J.M.: *Getreide Mehl Brot*, **27**, 36 (1973).
- 35) Jelaca, S.L. and Hlynka, I.: *Cereal Chem.*, **49**, 489

- (1972).
- 36) Willhoft, E.M.A.: *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 176 (1971).
- 37) Willhoft, E.M.A.: *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 180 (1971).
- 38) Robertson, G.H. and Emami, S.H.: *J. Food Sci.*, **39**, 1247(1974).
- 39) Breaden, P.W. and Willhoft, E.M.A.: *J. Sci. Food Agric.*, **22**, 647 (1971).
- 40) Kay, M. and Willhoft, E.M. A.: *J. Sci. Food Agric.*, **23**, 321 (1972).
- 41) Clusky, J.E., Taylor, N.W. and Senti, F.R.: *Cereal Chem.*, **36**, 236(1959).
- 42) Willhoft, E.M.A.: *J. Texture Studies*, **4**, 292 (1973).