KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL.
Vol. 26, No. 4, pp. 370~374(1994)

호화 옥수수전분의 노화속도에 미치는 온도 및 수분활성도의 영향

이석원 · 이 철
고려대학교 식품공학과

The Effect of Water Activity and Temperature on the Retrogradation Rate of Gelatinized Corn Starch

Seog-Weon Lee and Chul Rhee
Department of Food Technology, Korea University

Abstract

The effect of water activity(Aw) and storage temperature on retrogradation of pregelatinized corn starch was investigated at various temperature of 4℃, 20℃ and 30℃. Samples stored at different water activity, i.e., 0.43, 0.52, 0.75, 0.83, 0.88 and 0.93 by means of saturated salt solutions. The rate of retrogradation was determined by enzymic digestibility, and evaluated by Avrami equation. The degree of retrogradation during storage showed a great difference around Aw 0.8. At Aw 0.52 and 0.75 at all temperatures, retrogradation occurred slightly. The effect of water activity on retrogradation was much greater at 4℃ than 30℃. And at Aw 0.43, the degree of retrogradation after 3-week storage was smaller than 3.9%. The critical water activity of retrogradation was inferred as Aw 0.43. At each temperature, the degrees of retrogradation of gelatinized corn starch after 24-day storage were 30% at Aw 0.8 and Aw 0.9, and greater than 50% at the Aw above 0.9. At Aw below 0.8 the degree of retrogradation was about 20%. The rate constants of retrogradation according to Aw showed small differences at 20℃ and 30℃, but showed a great difference at 4℃. The value of exponent of Avrami was 1.0 regardless of temperature and water activity. And the rate constants of retrogradation increased with increasing Aw, but decreased with increasing temperature.

Key words: corn starch, retrogradation, water activity

서 론

전분은 영양적가치 뿐만 아니라 그 기능면에서도 중요하다. 영양적 측면의 경우 전분은 대부분 호화된 상태로 이용되는데, 이는 생전분과 달리 호화된 전분은 전분 분해효소들의 작용을 받기 쉬워 소화율이 높기 때문이다. 하지만 호화된 상태로 이용되는 전분은 여러가지 요인에 의하여 호화된 직후부터 노화의 과정에 들어가게 되며[1], 노화된 전분은 호화된 전분과 달리 여러가지 특성을 달리하여 식품산업 뿐만 아니라 전분을 이용한 다른 산업에 있어서 바람직스럽지 못한 변화를 야기한다[2].

이는 hydroxyl groups와 hydrogen acceptor sites 둘 다 가지고 있는 전분 분자들 사이의 수소결합에 기인한다[3]. Holló 등[4]은 노화는 helical configurations를 유지하고 있는 전분 분자간 결합의 파괴, 결합수의 상실 및 분자간의 재배열, 인접분자간의 수소결합의 형성으로 일어나게 된다고 보고하였다. 이러한 기작으로 일어나는 호화 전분의 노화속도 및 그 정도는 온도, 수분함량, 전분분자의 형태 및 분자크기, pH 등의 물리적, 화학적 요인에 기인하며[6], 현탁액 상태 또는 젤 상태에 있는 호화된 전분의 경우 이에 관한 많은 연구가 이루어지고 있으며, 특히 온도의 영향에 대해 많은 연구가 이루어져 있다[6-8]. 그러나, 분말스프, 즉석식품, 양어용 사료 등과 같이 분말상태로 있는 호화된 전분의 저장 중 노화에 대한 연구는 적은 편이며, 이러한 전분의 이용은 대부분 오랜 저장기간을 통해 유통되고 있는 제품이 많으므로, 낮은 수분을 함유하고 있는 호화 전분에 대한 노화에 대한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 실험은 낮은 수분함량의 범위에서 호화 옥수수 전분의 노화에 미치는 저장온도 및 수분활성도의 영향에 대해 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험은 옥수수 전분(Junsei Chemical Co., Ltd.)을 시료로 사용하였고, 호화도 측정을 위한 효소는 glucoamylase(A-7255, Sigma)를 사용하였으며 그 외 사용된

Corresponding author: Chul Rhee, Department of Food Technology, Korea University, Seoul 136-701, Korea

유기용매와 시약은 특급시약을 사용하였다.

호화 옥수수 전분시료의 조제

옥수수 전분을 2% 현탁액으로 만들어 autoclave 내에서 120℃, 1시간의 조건으로 완전히 호화시킨 다음 ethanol을 첨가하여 호화된 전분을 침전시켰다. 이 침전물을 여과한 후 얻은 호화 전분을 진공건조기에서 건조하고, 이를 유발로 마쇄한 다음, 100 mesh의 표준체를 통과시킨 전분을 호화된 전분시료로 하였다.

일반 성분

옥수수 전분의 일반성분분석은 A.O.A.C. 표준시험법[9]에 의하여 수분은 105℃ 상압건조법, 조단백질은 semi-micro Kjeldahl법, 조지방은 Soxhlet법, 조회분은 550℃ 회화법, 아밀로오스 및 아밀로펙틴은 요오드 비색법[10]으로 분석하였고, 모든 측정은 3회 반복하여 평균값으로 하였다.

등온흡습곡선

호화 옥수수 전분시료의 수분활성도 및 온도에 따른 흡습성질을 알아보기 위해, 포화염용액으로 온도에 따라 평형상대습도가 각각 11%~96%의 범위로 고정된[11] 4℃, 20℃ 및 30℃의 항온항습조에 시료 1.0±0.1g을 넣어 시료의 수증기압이 주위의 수증기압과 평형이 되도록 약 2주간 저장하면서 정시 무게변화를 측정하여, 이때 더 이상 시료의 중량이 변화지 않는 상태를 평형상태로 하였으며, 그 때의 수분함량과 상대습도를 각각 평형수분함량과 평형상대습도로 하여 이들의 관계를 등온흡습곡선(sorption isotherm)으로 나타내었다.

노화도의 측정

호화된 옥수수 전분의 분말시료를 포화염용액을 사용하여 상대습도가 각각 52%, 75%, 83%, 88% 및 93%로 조절된 항온항습조에 넣고, 이를 저장온도 4℃, 20℃ 및 30℃에서 흡습시키면서 일정기간별로 시료를 취하여 노화도(degree of retrogradation)를 측정하였다.

시료의 노화도는 호화된 옥수수 전분과 생전분을 일정한 비율로 섞어 표준곡선을 구하고, 이 표준곡선을 이용해 노화시료의 호화도를 측정하여 이와 초기 호화도와의 차이로 표시하였다[3]. 이때 호화도는 glucoamylase를 이용한 효소적 평가방법[12-13]을 사용하였다. 즉, 50 ml centrifuge tube에 20 mg의 시료를 넣고 증류수 5 ml을 첨가하여 분산시킨 후, 0.8% glucoamylase용액(pH 4.5, 40℃에서 비활성 28.4 U/mg) 25 ml을 넣고, 40℃에서 30분 동안 반응시켰다. 반응을 시킨 후 25% TCA (trichloroacetic acid) 2 ml을 넣고, 16,000×g에서 5분간 원심분리 하였다. 상등액 0.5 ml를 취하여 o-toluidine reagent 4.5 ml을 부가하고 이를 끓는 물에서 10분간 반응시킨 후 냉각수로 냉각시켰다. 여기에 빙초산 5 ml을 부가한 후 630 nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정한 흡광도를 표준곡선에 적용하여 호화도를 구하였다.

노화속도

호화된 옥수수 전분의 저장중의 노화도를 Avrami 식[14]에 의하여 분석하고 이로부터 노화속도상수를 산출하였다. Avrami식은 다음과 같다.

$$\theta = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

이때, θ : t시간후 남아있는 비결정부분
k : 속도상수(day $^{-n}$)
n : Avrami 지수
t : 저장기간(day)

만약 노화도가 결정화정도를 측정하는 척도라고 본다면, 다음 식으로 표현된다.

$$\theta = \frac{(E_e - E_t)}{(E_e - E_0)} = \exp(-kt^n) \quad (2)$$

이때, E_0 : 초기상태의 노화도
E_t : t 시간이 지난 후의 노화도
E_e : 이론적으로 무한대의 시간 후의 노화도

식 (2)에 자연로그를 취한 후 상용로그를 취하면 다음과 같이 변형된다.

$$\ln\frac{(E_e - E_t)}{(E_e - E_0)} = -kt^n$$

$$\log\left(-\ln\frac{(E_e - E_t)}{(E_e - E_0)}\right) = \log k + n \cdot \log t \quad (3)$$

식 (3)으로부터 속도상수 k 및 Avrami지수 n을 구하였다.

결과 및 고찰

일반성분 및 흡습특성

Table 1에 의하면 원료인 옥수수 전분의 수분함량은 14.25%, 조단백질은 0.31%, 조지방함량은 0.06%, 조회분은 0.04%로 나타났다. 그리고 아밀로오스 함량과 아밀로펙틴 함량은 각각 21.34% 및 64.00%이었다.

호화된 옥수수 전분을 4℃, 20℃ 및 30℃에서 저장하였을 때 시료의 흡습특성을 등온흡습곡선(sorption isotherm)으로 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 따르면 4℃

Table 1. Chemical compositions of corn starch

Components	Content(g/100g)
Moisture	14.25
Crude protein	0.31
Crude lipid	0.06
Crude ash	0.04
Amylose	21.34
Amylopectin	64.00

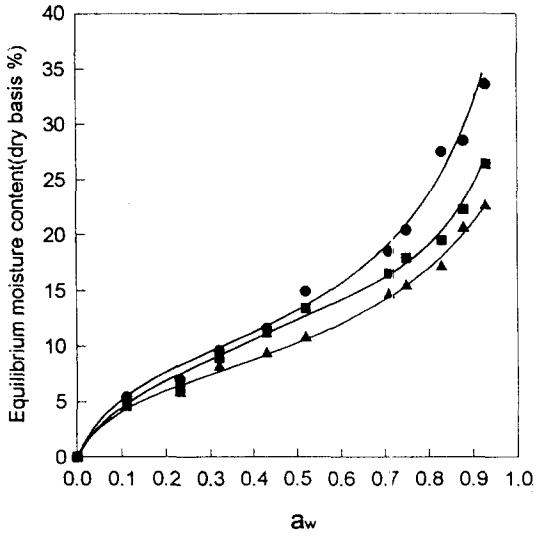

Fig. 1. Moisture sorption isotherms for gelatinized corn starch at various temperatures
●—●; 4℃, ■—■; 20℃, ▲—▲; 30℃

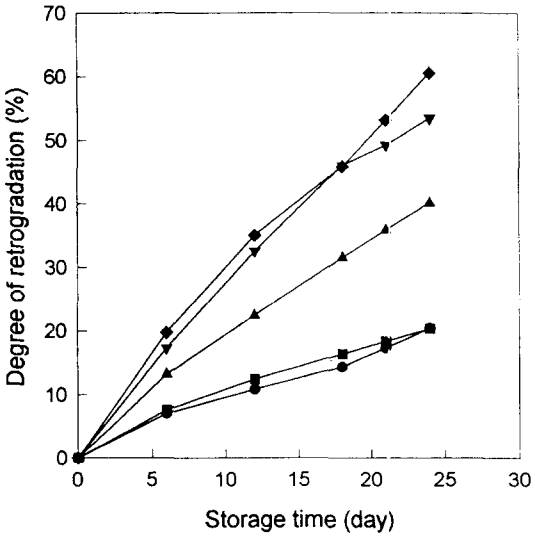

Fig. 2. Degree of retrogradation of gelatinized corn starch as a function of water activity at 4℃
●—●; a_w 0.52, ■—■; a_w 0.75, ▲—▲; a_w 0.83, ▼—▼; a_w 0.88, ◆—◆; a_w 0.93

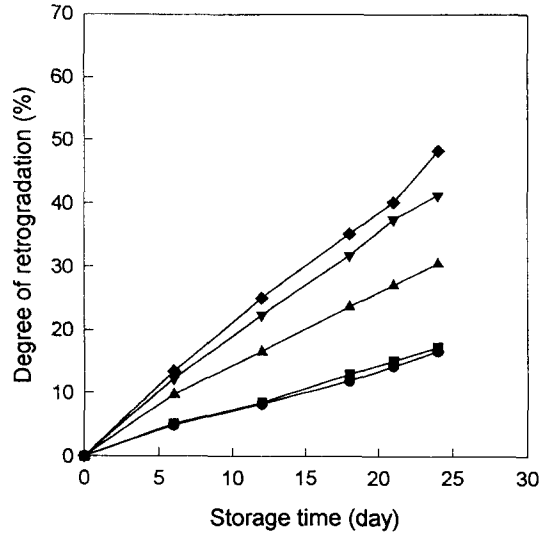

Fig. 3. Degree of retrogradation of gelatinized corn starch as a function of water activity at 20°C
●—●; a_w 0.52, ■—■; a_w 0.75, ▲—▲; a_w 0.83, ▼—▼; a_w 0.88, ◆—◆; a_w 0.93

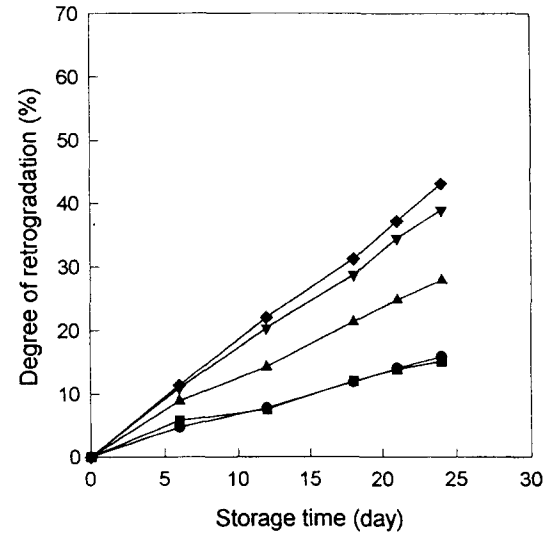

Fig. 4. Degree of retrogradation of gelatinized corn starch as a function of water activity at 30°C
●—●; a_w 0.52, ■—■; a_w 0.75, ▲—▲; a_w 0.83, ▼—▼; a_w 0.88, ◆—◆; a_w 0.93

에서 저장한 시료의 경우, 수분활성도가 0.52에서 0.93으로 증가함에 따라 평형수분함량이 약 15%에서 34%로 증가하였고, 20℃ 및 30℃ 에서는 이 범위의 수분활성도에서 각각 13~27%, 12~24%의 평형수분함량을 나타내었다.

저장기간에 따른 호화 옥수수 전분의 노화도의 변화

저장기간에 따른 노화 경향은 Fig. 2, 3, 4와 같다. 일정온도에서의 저장기간에 따른 여러 수분활성도에서의 노화경향은, 4℃ 의 경우는 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 동일기간 저장한 후의 노화도는 수분활성도가 높아질수

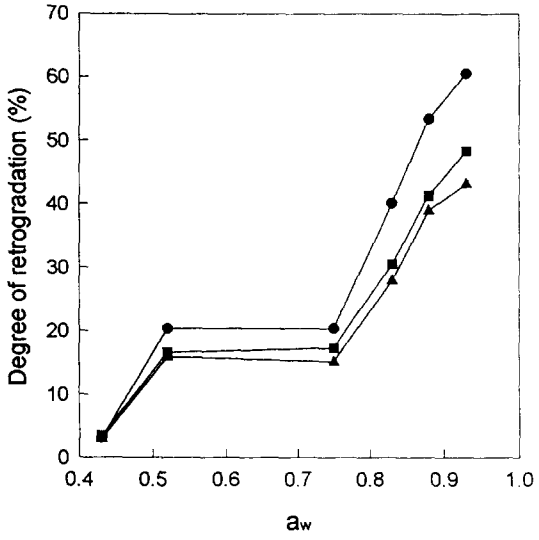

Fig. 5. Degree of retrogradation of gelatinized corn starch after 24 days storage as a function of a_w at various temperatures
●—●; 4℃, ■—■; 20℃, ▲—▲; 30℃

록 커지는 경향을 보였으며, 노화도가 증가하는 정도는 수분활성도가 증가할수록 커졌다. 따라서 수분활성도간의 노화도의 차이는 저장기간이 길어짐에 따라 커졌다. 수분활성도 0.52 및 0.75의 노화도는 저장기간에 관계없이 거의 차이가 없는 것으로 나타났으나, 수분활성도 0.83은 그보다 높게 나타났으며 수분활성도 0.88 및 0.93은 노화가 크게 일어났다. 이는 수분함량과 관련시켜 생각할 수 있는데, 수분함량이 15% 정도를 나타내는 수분활성도 0.52 및 0.75에서는 노화가 매우 느리게 일어난 반면에 그 이상의 수분함량을 갖는 수분활성도 0.8 이상에서는 노화가 보다 빠르게 일어난다는 사실과 일치하고 있다[15]. 이런 현상은 20℃, 30℃에서도 같은 경향을 나타내었다. 다만 차이는 4℃에서의 노화경향은 수분활성도간의 차이가 크나 20℃, 30℃에서의 노화경향은 4℃에 비해 수분활성도간의 차이가 비교적 작았다.

한편, 일정 수분활성도에서 저장온도에 따른 시료의 노화도는 수분활성도 0.52 및 0.75에서는 20℃와 30℃에서 저장한 시료들의 노화도는 거의 차이가 없는 것으로 나타났으나, 4℃에서 저장한 시료의 노화도는 이보다 약간 높게 나타났다. 이런 현상은 온도가 낮아질수록 노화가 빠르게 진행된다는 사실과 일치한다[7,8]. 수분활성도 0.83, 0.88 및 0.93에서 저장온도에 따른 노화경향은 수분활성도 0.52 및 0.75에서 저장한 시료들과 비슷하였으나, 수분활성도가 증가할수록 온도간의 노화도의 차이가 뚜렷해졌다. 이 세 수분활성도에서는 20℃, 30℃에서도 노화도가 컸으며, 이런 현상은 높은 수분활성도에서는 상온에서도 저장기간이 길어짐에 따라 노화가 크게 일어날 수 있음을 나타낸다.

Table 2. Avrami exponent(n) and rate constant(k) at various water activity and temperature

Aw	4℃		20℃		30℃	
	n	k(day^{-n})	n	k(day^{-n})	n	k(day^{-n})
0.52	0.8098	0.0205	0.9419	0.0110	0.9437	0.0107
0.75	0.7691	0.0250	0.9452	0.0116	0.7700	0.0107
0.83	0.9688	0.0310	0.9438	0.0233	0.9360	0.0210
0.88	1.0982	0.0342	1.0676	0.0239	1.0815	0.0212
0.93	1.1147	0.0371	1.1228	0.0238	1.1409	0.0215

일정기간 저장 후의 노화도의 변화

호화된 옥수수 전분을 온도에 따라 평형상대습도가 52%~93%의 범위로 고정된 4℃, 20℃, 30℃의 항온항습조에 넣고 흡습이 일어나도록 24일간 저장하여 발생한 노화도를 수분활성도 및 온도에 따라 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 의하면, 수분활성도 0.75 이상의 영역에서 노화도가 급격히 증가하는 경향을 보였는데, 본 실험결과 수분활성도 0.75 이상~0.93 영역은 등온흡습곡선(Fig. 1)에 나타낸 바와 같이 수분함량이 15%~34%에 해당하는 범위로서 시료 중의 수분함량이 노화가 잘 일어날 수 있는 영역에 속하기 때문이다[15]. 한편 수분활성도 0.43에서는 저장온도 4℃, 20℃ 및 30℃에서 시료를 장기간 저장했을 경우에도 노화도가 각각 3.9%, 3.1% 및 2.9%를 나타내 이 수분활성도 영역에서는 거의 노화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이는 수분활성도 0.43 이하의 영역에서는 시료의 수분함량이 12% 이하로서 노화가 일어나기 위한 충분한 수분을 갖고 있지 않기 때문이다.

노화 속도

호화된 옥수수 전분의 저장중의 노화도를 식 (1)의 Avrami 식[14]에 의하여 분석하고 식 (3)으로부터 노화속도 상수를 산출하였다.

E_a는 노화가 가장 잘 일어나는 온도인 4℃에서 호화 옥수수 전분 현탁액을 저장하였을 때 더 이상 노화가 일어나지 않는 시점의 노화도로 하였고 이때의 노화도는 80%의 값을 나타내었으며 저장일수는 15일이었다. 각각의 저장온도에서 수분활성도에 따른 노화도를 위의 식 (3)을 이용하여 속도상수, k 및 Avrami 지수, n을 구하여 Table 2에 나타내었다. 이때 Aw 0.43 부근은 24일 동안 저장하였을 때의 노화도가 3.9% 이하로서 그 정도가 미미하였으므로 생략하였다. 이에 의하면, 4℃에서 저장한 경우 수분활성도 0.52 및 0.75의 속도상수(k)는 작은 값을 나타내었고, 수분활성도 0.83, 0.88 및 0.93의 k값은 이 보다 비교적 큰 값을 나타내었다. 수분활성도 0.8이상에서는 수분활성도가 증가할 수록 k값의 증가폭이 감소함을 보이고 있다. 따라서 수분활성도 0.8이상에서 노화의 정도는 수분활성도 0.8 이하에서 보다 상당히 크지만, 수분활성도 간의 차이는 작아짐을 알 수 있다. 또한, Avrami 지수(n)의 값은 저장 수분활성도에 관계

없이 거의 1.0을 나타내었다. Avrami 지수는 결정핵 형성시간 및 결정체형성 속도상수에 의존하는 복합된 값으로서, 그 값이 1.0이라는 것은 결정핵 형성 즉시 결정체의 성장이 막대모양으로 일어난다는 것을 의미한다[16]. 20℃ 및 30℃에서 저장한 시료들의 경우도 4℃에서 저장한 경우와 같은 경향을 보였으나, k값은 작게 나타났다.

온도에 따른 속도상수의 변화를 보면 온도가 낮아질수록 수분활성도의 차이에 따라 노화속도 상수가 크게 차이가 난다. 그리고 4℃의 속도상수가 20℃ 및 30℃의 속도상수보다 상대적으로 큰 값을 나타냈는데, 이는 4℃에서의 노화속도가 20℃ 및 30℃에서보다 크다는 것을 의미하며, 이런 결과는 다른 여러 실험과 일치한다[7,8]. 또한 수분활성도가 증가할수록 노화속도 상수가 증가함을 보였으며 수분활성도 0.8이상에서 그 값이 큰 폭으로 증가하였다.

요 약

본 실험은 호화 옥수수전분 분말의 저장 중 이의 노화에 미치는 저장온도 및 수분활성도의 영향에 대하여 조사하였다. 저장 중 노화도는 효소적 평가방법을 이용하였으며 이로부터 노화속도상수를 Avrami식을 이용하여 구하였다. 저장 중 일어난 노화도는 수분활성도 0.8을 전후하여 큰 차이를 나타내었다. 수분활성도 0.52 및 0.75에서는 저장온도에 관계없이 거의 차이가 없었으며, 일어난 노화도도 작았다. 그러나 수분활성도 0.83, 0.88, 0.93에서는 저장온도 간의 차이가 컸으며, 노화 또한 크게 일어났다. 이런 현상은 온도가 낮아질수록 뚜렷해졌다. 그리고 수분활성도 0.43에서는 3주의 저장기간 중에 일어난 노화도가 3.9%보다 작게 나타나 노화가 일어날 수 있는 임계수분활성도는 0.43으로 추정된다. 24일간 저장한 호화 옥수수전분의 경우 4℃, 20℃ 및 30℃의 세 가지 저장온도에서 공히 수분활성도 0.8 에서 0.9사이의 경우 30%, 0.9이상에서의 경우 50% 이상의 노화가 일어났으나 수분활성도 0.8 이하의 경우는 20% 정도의 낮은 노화도를 보였다. 노화속도상수는 20℃와 30℃에서는 수분활성도간의 차이가 작았으나, 4℃에서는 수분활성도간의 차이가 컸다. 또한 온도가 낮아질수록 수분활성도간의 차이에 따른 노화속도상수의 차이가 보다 뚜렷하게 나타났다. Avrami 식에 의해 구한 Avrami 지수는 온도 및 수분활성도에 관계없이 모두 거의 1.0의 값을 나타내었다. 속도상수는 저장온도가 낮을수록, 저장수분활성도가 높을수록 증가하는 경향을 나타내었다.

문 헌

1. Whistler, R.L.: *Methods in carbohydrate chemistry.* Vol. 4, Academic Press., New York., p.150(1964)
2. Radley, J.A.: *Starch and its derivatives.* 3rd ed., Vol.1, John Wiley and Sons, Inc., New York., p.224(1954)
3. Del Rosario, R.R., Pontiveros, C.R. and Banos, L.: Retrogradation starch mixtures. *Starch,* **35**, 86(1983)
4. Hollo, J., Szejtli, J. and Gantner, G.S.: The retrogradation of amylose. *Starch,* **12**, 106(1960)
5. Radley, J.A.: *Starch and its derivatives.* 3rd ed., Vol.1, John Wiley and Sons, Inc., New York., p.214(1954)
6. Colwell, K.H., Axford, D.W.E., Chamberlain, N. and Elton, G.A.H.: Effect of storage temperature on the aging of concentrated wheat starch gels. *J. Sci. Food Agric.,* **20**, 550(1969)
7. Longton, J., LeGrys, G.A. and Wycombe, H.: Differential scanning calorimetry studies on the crystallinity of aging wheat starch gels. *Starch,* **33**, 410(1981)
8. Tsuge, H., Hishida, M., Iwasaki, H., Watanabe, S. and Goshima, G., Gifu: Enzymatic evaluation for the degree of starch retrogradation in foods and foodstuffs. *Starch,* **42**, 213(1990)
9. A.O.A.C.: *Official Method of Analysis,* 14th ed. Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.152(1984)
10. Kim, Y.H. and Kim, H.S.: Studies on the properties of barley and naked barley starch. I. On the size frequency distribution of starch granules amylose contents and blue value of starch. *Korean J. Food Sci. Technol.,* **6**, 30(1974)
11. Rockland, L.B.: Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5C and 40℃. *Anal. Chem.,* **32**, 1375(1960)
12. Chiang, C.Y. and Johnson, J.A.: Measurement of gelatinized starch by glucoamylase and o-toluidine reagent. *Cereal Chem.,* **54**, 429(1977)
13. Shetty, R.M., Lineback, D.R. and Seib, P.A.: Determining the degree of starch gelatinization. *Cereal Chem.,* **51**, 364(1974)
14. 김성곤, 변유량 : 실온 및 고온 저장시 쌀밥의 노화속도, 한국식품과학회지, **14**, 80(1982)
15. 김동훈 : 식품화학, 탐구당, p.306(1988)
16. Kim, S.K., Ciacco, C.F. and D'Appolonia, B.L.: Kinetic study of retrogradation of cassava starch gels. *J. Food Sci.,* **41**, 1249(1976)

(1994년 2월 5일 접수)