

DSC와 효소법을 이용한 멥쌀 및 찹쌀떡의 노화도에 관한 연구

김 창 순
창원대학교 식품영양학과

Degree of Retrogradation of Non-Waxy and Waxy Rice Cakes during Storage determined by DSC and Enzymatic Methods

Chang-Soon Kim

Dept. of Food and Nutrition, Changwon National University, Changwon 64-773, Korea

Abstract

Retrogradation of non-waxy rice (NWR) and waxy rice (WR) cakes (45% moisture) stored at 5°C, 25°C and -20°C was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and enzymatic (β -amylase-pullulanase) method. With DSC, endotherms did not appear with rice cakes stored at room (25°C) and deep freezing (-20°C) temperatures but did with samples stored at low temperature (5°C), showing accelerated retrogradation by low temperature. Onset temperature (T_o) and peak temperature (T_p) did not change under 14 days at 5°C but enthalpy values (ΔH) increased rapidly within one day and increased steadily until 5th day of storage, then equilibrated. Higher ΔH were obtained with WR cakes than NWR cakes. It was suggested that more amylopectin recrystallization occurred with WR than NWR. Degrees of gelatinization of rice cakes determined by enzymatic method increased in the following order: 5°C < 25°C < -20°C. In contrast with DSC results, degrees of gelatinization of NWR cakes, were relatively lower than that of WR cakes. However, increased retrogradation extents (melting enthalpies) caused reduced enzyme susceptibilities to β -amylase-pullulanase system, among NWR or WR cakes stored at 5°C. The degrees of retrogradation of rice cakes stored at 5°C were higher than those stored at 25°C and -20°C without regard to the kind of rice. The higher sensitivity of the enzymatic method was obtained than that of DSC method when the degrees of retrogradation of rice cakes were determined during storage under this experiment conditions.

Key words : waxy rice, non-waxy rice, retrogradation, storage

I. 서 론

최근 고지방 저곡류식의 서구 식생활 경향에 의한 성인병이 증가함에 따라 쌀을 중심으로 한 한국형 식생활이 오히려 적절한 것으로 평가되고 있다. 우리나라의 가장 오래된 쌀 가공 식품인 떡은 한국인의 기호 식품 중 하나이다. 그러나 떡은 전분질 식품으로 실온이나 저온에서의 일정기간 저장후에는 전분의 노화에 의한 질감의 경화, 소화성 저하 및 식미저하가 나타나는 문제점이 있기 때문에 식품가공업계에서 전통식품인 떡을 상업화하기엔 어려운 실정이다.

노화(retrogradation)란 식품성분 중 전분의 호화상태가 저장기간중 에너지가 낮은 상태로 돌아가 전분분자간에 수소결합이 형성되어 결정화 상태로 변화하면서 전분젤이 단단하게 되고 전분분자 사이의 일부 물분자가 빠져나와 상분리가 나타나는 현상으로 저장

안정성을 상실하게 되고 조직감이 단단하여져 전분질 식품의 품질 저하를 가져오게 된다^{1,3)}.

전분의 노화기작을 규명하려는 많은 연구노력이 진행되어 왔는데 일반적으로 노화에 의한 물리적 변화를 중심으로 한 전분질 식품의 품질저하에 영향을 미치는 인자로는 전분의 종류, 농도, 구성 전분분자의 비(아밀로오스: 아밀로펙틴), 저장기간, 저장온도, 수분함량, pH, 비전분질구성성분 등이 포함된다^{4,13)}. Zeleznak 등^{14,16)}에 의하면 빵류의 노화현상은 주로 전분입자 중의 아밀로오스에 비해 아밀로펙틴의 함량이 높을 수록 노화과정이 더욱 가속적으로 촉진된다고 보고하였으며, 빵류의 노화연구에 differential thermal analysis(DTA)나 differential scanning calorimetry(DSC)를 적용하였을 때 신선한 빵에서는 전분내의 아밀로펙틴 분자간의 재결정(recrystallization)의 용융(melting)을 나타내는 흡열곡선 정점(endothermic peak)이 나타나지 않았

으나 저장시 정점이 나타나면서 흡열곡선내의 면적 즉 엔탈피의 증가는 빵조직의 단단해지는 속도와 일치함이 증명되었다^{3,7,17}. Inagaki 등¹⁵에 의하면 빵제조에 밀가루의 밀전분 대신 아밀로펙틴 함량이 높은 찰보리 전분으로 대체하였을 때 실온 8일 저장시 일반식빵보다 노화가 더 빠른속도로 나타나 빵의 조직이 훨씬 단단하였으며 높은 엔탈피 측정치에 의해 아밀로펙틴이 빵의 노화에 주된 원인이 됨을 증명하였다. 다른 연구 보고에 의하면 상기의 내용과 상반되는 것으로 아밀로펙틴 보다 아밀로오스함량이 더 중요 노화 촉진인자로 알려져 있다^{5,6,18}. 20일 저장기간 중의 찰쌀전분과 멍쌀전분간의 노화도 변화를 시차주사열량기(DSC)의 엔탈피값에 의해 측정하였을 때 아밀로오스 함량이 높은 군의 엔탈피값이 더 높았으므로 찰전분질의 노화는 아밀로오스에 의해 더욱 촉진되었다^{5,6}. 이렇게 노화에 대한 전분의 역할은 전분의 종류나 식품의 상태에 따라 다른것으로 아직 확실히 규명되지 못한 상태이다. 국내의 떡의 노화과정에 대한 연구는 떡의 보존¹⁹, 떡의 저장 중 조직감 변화^{8,20}에 관한 연구가 있을 뿐이다. 열역학적 측면에서 전분의 노화를 연구하는데는 시차주사열량기가 효율적인 기기로 널리 알려져 있으나 DSC 연구에서의 노화는 아밀로펙틴에 의한 노화의 가역반응에 있어서 전분분자간의 결정용융에 대한 흡열곡선으로 정의되며 오직 아밀로펙틴의 재결정화에 기인되는 것으로 국한하고 있다²¹. 한편 노화과정 중에 일어나는 특정한 변화중의 하나인 효소에 대한 반응성 감소현상을 이용한 효소소화정도 변화에 의해서 노화도를 비교하는 방법이 여러연구자들에 의하여 자주 사용되어지고 있다^{9,22,23}. 본연구에서는 떡의 노화에 대한 아밀로오스와 아밀로펙틴의 역할을 비교하기 위하여 멍쌀과 찰쌀을 이용하여 자동떡기계로 떡을 제조하고 저장기간 중 저장온도 변화에 따른 노화정도에 대하여 서로 다른 노화도 측정방법을 사용하여 연구하였기에 그 결과를 보고하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험재료 및 시약

1992년 수확한 찰쌀과 일반미 멍쌀(Japonica 형)을 이 대학이 소재하고 있는 농협으로부터 구입하여 실험에 사용하였다. 효소 소화법에 사용한 전분 가수분해 효소는 기원이 대두인 β -amylase(crude, 5IU/mg)와 기원이 aerobacter aerogenes인 pullulanase(crude, 2IU/mg)를 각각 Nagase사(Osaka, Japan)와 Hayashibara Shoji사(Okayama,

Japan)에서 구입하였다.

2. 일반성분 분석

시료 멍쌀과 찰쌀의 수분함량, 조단백질, 조지방은 AOAC 방법²⁴(14.026, 14.019, 14.003)에 따랐으며 아밀로오스 함량은 Juliano법²⁵에 따라 측정하였다.

3. 수침시의 수분흡수력 측정

적정 침지조건을 설정하기 위해 20 g의 쌀을 25°C와 45°C의 증류수에 일정시간(15분-12시간) 침지한 후 체에 받쳐 물을 제거한 다음 불은 쌀의 증가된 중량을 쟈 후 다음 식에 의하여 쌀의 수분 흡수 정도(wet basis)를 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{수분흡수력(\%)} \\ = \frac{\text{불은 쌀 중량(g)} - \text{마른 쌀 중량(g)}}{\text{마른 쌀 중량(g)}} \times 100 \end{aligned}$$

4. 떡의 제조 및 저장

우리나라 전통떡의 분류상 시루편 중에 찌는 떡과 치는 떡이 있는데 본 연구에서는 멍쌀과 찰쌀을 사용한 치는 떡 제조방법에 의거하였다. 쌀을 깨끗이 수세한 후 실온(25°C)의 증류수에 하룻밤 침지하여 30분 동안 체에 받쳐 탈수한 후 roller mill을 사용하여 가루로 빻았다. 500 g의 쌀가루를 전기자동떡기계(Matsushita Electric Trading Co., Ltd., Japan)에 담고 스팀탱크에 물 300 ml를 넣고 20분 동안 증기로 쪄 후 기계내의 반죽 날개에 의해 자동으로 7분간 반죽과정을 거쳤다.

멍쌀의 경우 스팀과정 중 수분흡수가 거의 이루어지지 않아 호화되기 어려운 상태로 떡의 형태를 이룰 수 없었으므로 멍쌀분 중량(wet basis)의 20%의 물을 쌀가루에 첨가하여 손으로 비벼 골고루 혼합한 후 떡 기계에 넣음으로써 멍쌀떡을 제조하였다. 찰쌀분의 경우는 침지과정 중 멍쌀에 비해 약 10% 이상의 높은 수분흡수율을 보였으며 또한 스팀과정 중에 전체 중량의 7% 이상의 수분을 더 흡수하여 멍쌀떡과는 달리 물을 더 첨가하지 않아도 쉽게 떡의 형태를 이룰 수 있었다. 그러나 일반적으로 전분질 식품의 수분 함량은 노화에 영향을 미치므로 떡 제조후의 최종 수분함량을 멍쌀떡과 동일수준으로 맞추기 위해 찰쌀가루에도 2%의 물을 더 첨가하여 최종 수분함량을 45%로 맞추었다. 제조된 떡시료는 폴리에틸렌 포장지로 이중 포장하여 단단히 밀봉한 후 실온(25°C)에서 5시간, 1일, 냉장(5°C)에서 1, 2, 3, 5일, 1, 2주, 냉동(-20°C)에서 1, 3일, 1, 2, 3주 저장하였다.

떡시료를 저장온도 및 시간에 따라 채취하여 작게 부순 후 떡의 3배 양의 무수특급 에틸알콜을 가하여 유리봉으로 저어 교반 탈수시켜 상정액 부분은 제거하였다. 이러한 조작을 3회 정도 반복한 후 pestle에 같은 다음 glass filter 위에서 감압여과시켜 최종 아세트론으로 탈수하여 건조시료를 조제하였다. 분쇄기로 분말화하여 100 mesh의 표준망을 통과시킨 후 데시케이터에 보관하여 노화도 측정의 시료로 사용하였다.

5. 노화도 측정

(1) Differential Scanning Calorimetry(DSC)

DSC(Model DSC-7, Perkin-Elmer Corp. Instrument Div., Norwalk, CT, U.S.A.)는 TAC 7/PC Instrument controller와 cooling system(FC-60-PFA)이 장착된 것을 이용하여 떡시료의 노화도를 측정하였다. 즉 분말화된 떡시료 5-6.5 mg을 알루미늄 시료 팬에 넣어 직접 무게를 재고 microliter syringe를 사용하여 증류수를 최종 떡시료와 물의 비율이 1:2.5가 되도록 첨가하였으며 수분증발을 막기 위해 재빨리 밀봉하였다. 수분확산이 충분히 되도록 하기 위해 상온에서 2시간 방치한 후 10°C/min의 가열속도로 20°C에서 90°C까지 가열하여 흡열곡선을 얻었다. DSC 흡열곡선면적 즉 enthalpy를 측정하여 상대적 노화도를 결정하였다. reference pan은 빈 상태로 사용하였다.

(2) 효소 소화법

저장기간 중의 전분분자간의 재결정 상태를 효소에 의해 소화분해되도록 하는 β -amylase-pullulanase(BAP) method⁹⁾를 사용하여 호화도를 측정하였다. 즉 떡분말 시료는 증류수 분산액과 알칼리 호화액을 제조한 뒤 -아밀라제와 pullulanase를 사용하여 40°C 0.8 M 초산완충용액(pH 6.0)에서 30분동안 가수분해시킨 후 생성된 환원당 함량을 Somogi-Nelson방법으로 정량하여 환원당 함량으로서 호화도를 계산하였다. 완전호화구를 얻기 위해 탈수시킨 호화시료, 노화시료를 10 N NaOH용액을 가하여 50°C 항온수조에서 4분간 완전히 호화시킨 다음 2 N 초산을 가하여 pH 6.0으로 조정하여 측정에 사용하였다. 호화도는 완전호화구를 100으로 하였

을때 시료구는 몇 % 분해하였는가를 나타내는 것이며 즉 노화도는 다음 식의 호화도의 감소로서 표시하였다.

$$\text{호화도}(\%) = \frac{\text{시료의 분해도}}{\text{완전호화시료의 분해도}} \times 100$$

III. 결과 및 고찰

시료 찹쌀과 멥쌀의 일반성분 및 아밀로오스 함량은 Table 1과 같다. 멥쌀의 아밀로오스 함량은 다른 연구의 보고²⁶⁾와 일치하였으나 찹쌀의 경우는 그들이 보고한 아밀로오스 함량 <1% 보다 훨씬 높은 값인 6.5%로 나타났다. 이같은 예상보다 높은 찹쌀의 아밀로오스 함량은 다른 보고에서도 나타난 바 있다^{27,28)}.

1. 수침 중 수분흡수력 측정

멥쌀과 찹쌀의 수침조건(15분-12시간, 25°C와 40°C)에 따른 수분흡수력은 Fig. 1과 같다. 멥쌀과 찹쌀 모두에서 침지시간 15분 내에 매우 빠른 속도로 물을 흡수하다 1시간까지 흡수가능한 거의 모든 물을 흡수하고 그 이후 쌀 낱알 내의 수분은 평형상태를 유지하였다. 이러한 경향은 Bean들²⁶⁾과 조들²⁹⁾의 결과와 유사하였다. 멥쌀과 찹쌀의 최고 수분흡수력은 40°C에서 각각 약 27%, 38%를 나타내었다. 멥쌀의 경우는 조들²⁹⁾의 10-40°C에서의 수화력 30%미만과 비슷한 값을 보였으며 찹쌀은 Bean들²⁶⁾이 보고한 실온에서 수침된 California산 상업용 찹쌀의 수분흡수력 45%보다 낮은 수치를 나타내었다. 멥쌀보다 찹쌀이 약 11% 정도 높

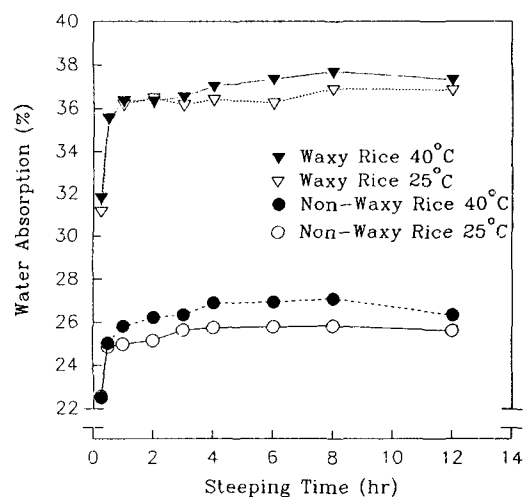


Fig. 1. Hydration characteristics of non-waxy and waxy rices during steeping at 25°C and 40°C.

Table 1. Proximate composition and amylose contents of non-waxy and waxy rices

Parameter (%)	Non-waxy rice	Waxy rice
Moisture	12.9	12.9
Crude protein	7.11	7.25
Crude fat	0.61	1.10
Amylose	19.6	6.5

은 수분흡수력을 나타낸 것은 찹쌀과 저아밀로즈 함량의 쌀이 고아밀로즈 함량의 쌀보다 높은 수분흡수율을 나타낸 Bhattacharya들³⁰⁾의 보고와 일치하는 것으로 이는 멥쌀에 비해 찹쌀의 높은 아밀로펙틴 함량에 기인되는 것으로 추측된다. 그러나 침지온도 25°C와 40°C에서의 수분흡수력을 비교해볼 때 멥쌀, 찹쌀 모두 약 1% 정도의 미미한 차이를 보였다. 떡의 제조시 전처리로서 불충분한 수침과정은 떡의 제조조건 및 품질에 영향을 미칠 수 있으므로³¹⁾ 실온에서 1시간 이상의 충분한 수침시간이 필요한 것으로 판단되었다.

2. 저장조건에 따른 떡의 노화 특성 변화

멥쌀떡과 찹쌀떡 시료의 저장조건에 따른 노화를 호화 전분분자간의 재결정화의 용융으로 나타내는 DSC의 흡열곡선 내의 면적 즉 엔탈피(ΔH)변화로 측정하였을 때 실온(25°C) 및 냉동(-20°C)저장의 경우에는 DSC thermogram상에 흡열곡선이 나타나지 않았으며 냉장저장된 시료에서만 나타났다. 그 개시온도(T_o), 피크온도(T_p), 엔탈피(ΔH)는 Table 2와 같다. 35°C 근처의 개시온도나 43°C 근처의 피크온도는 멥쌀과 찹쌀 모두 별 차이가 없었다. White들¹⁴⁾에 의해 4°C에서 7일간 저장 후 DSC에 재가열시킨 노화쌀전분의 개시온도는 39.4°C로 본 연구 결과 보다 높은 값이었다. 본 실험에서 5°C 냉장저장 14일 동안 개시온도는 별 변화가 없었다. 이것은 Ring들³²⁾의 아밀로펙틴겔을 1°C에서 30일 저장시에 개시온도, 피크온도가 변화되지 않은 것과 유사하였다. 그러나 Ward들¹¹⁾에 의하면 호화된 아밀로펙틴의 노화는 저장기간이 길어짐에 따라 개시온도가 증가된다고 하였다. Slade들¹²⁾은 노화된 아밀로펙틴 결정질의 용융온도는 생전분의 호화온도보다 8~22°C 낮은것은 호화되는 동안 수분에 의한 결정질부분의 가소화(plasticization)에 영향을 미칠 수 있

는 전분입자 구조의 차이 때문이라고 하였다. 14일간의 냉장저장 동안 멥쌀 및 찹쌀 전분분자간의 재결정화 즉 엔탈피(ΔH)는 1일 이내에 현저히 증가되어 저장 5일까지 계속적인 증가를 보였고 그 이후 저장 14일 까지는 더 이상의 엔탈피 증가가 나타나지 않고 평형을 유지하였다. 이것은 45-50% 노화 밀전분겔의 14일 냉장 저장시의 엔탈피 변화³³⁾와 일치하였다. 일반적으로 전체 냉장저장 기간을 통하여 찹쌀이 멥쌀보다 높은 ΔH 를 나타내었다. 이는 일반 옥수수 전분과 찹옥수수 전분겔의 냉장저장(4°C, 7일)에서의 엔탈피값을 각각 1.33 cal/g, 1.81 cal/g을 나타낸 다른 연구 보고¹⁴⁾의 결과와 유사함을 알 수 있었다. thermogram의 흡열곡선은 주로 아밀로펙틴의 바깥 짧은 사슬의 재결정화에 기인되는 것이므로³⁴⁾ 찹쌀은 90% 정도를 차지하는 전분이³⁵⁾ 거의 아밀로펙틴으로 구성되어 있으므로 노화 찹쌀떡은 노화 멥쌀떡의 전분구조보다 규칙적인 구조형성을 추측할 수 있다. Inagaki들¹⁵⁾은 노화에 있어서 아밀로펙틴의 역할을 규명하고자 밀가루의 밀전분 대신 찹보리 전분으로 대체하여 저장하였을 경우 높은 엔탈피값에 의하여 아밀로펙틴이 빵의 노화에 주원인이 되며 아밀로오스는 희석효과³⁶⁾를 갖는 것으로 판단하였다. 그러나 이는 냉장저장 21일 동안 찹쌀전분이 고아밀로오스 및 저아밀로오스 멥쌀 전분보다 낮은 엔탈피를 보고한 Chang들⁶⁾의 결과와는 상반되었다. Biliaderis³⁴⁾의 가정에 의하면 전분의 노화는 열역학적으로 다른 두가지 과정으로 앞서 언급된 아밀로펙틴의 바깥 짧은 사슬에 의한 재결정 구조와 비교적 직선구조인 아밀로오스의 서로 근접한 다른 아밀로오스 분자와의 결합에 의한 이중 나선 구조(double helical structure)의 규칙적인 결정화(amylose crystallization)라고 하였다. 아밀로펙틴에 의한 재결정구조는 열역학적으로 100°C 이내에서 가역

Table 2. DSC properties of retrograded rice cakes stored at 5°C

Storage period (day)	Non-waxy rice			Waxy rice		
	T_o ¹⁾ (°C)	T_p ²⁾ (°C)	ΔH (J/g)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)
0	- ³⁾	-	-	-	-	-
1	34.2	42.0	3.54±0.04	36.0	43.0	3.92±0.53
2	35.0	42.8	3.92±0.13	36.5	43.9	4.87±0.43
3	35.1	46.7	4.37±0.20	35.8	43.0	4.97±0.60
5	34.5	42.1	4.76±0.12	35.4	42.8	5.43±0.28
7	35.3	42.4	4.74±0.11	35.5	42.7	5.47±0.39
14	36.1	43.3	4.73±0.29	35.3	42.7	5.38±0.46

¹⁾ T_o : onset temperature.

²⁾ T_p : peak temperature.

³⁾ -: peaks were not detected.

Table 3. Degree of gelatinization of retrograded non-waxy and waxy rice cakes during storage measured by enzymatic method

Storage		Non-waxy rice		Waxy rice	
Temperature (°C)	Period (day)	D.G ¹⁾ (%)	D.R ²⁾ (%)	D.G (%)	D.R (%)
25	0	90.0±2.8	10.0	95.2±2.2	4.8
	5 (hrs)	82.4±1.5	17.6	94.3±1.7	5.7
	24 (hrs)	78.8±2.5	21.2	93.5±2.0	6.5
5	1	73.6±3.4	26.4	85.0±3.0	15.0
	2	62.0±5.6	38.0	76.1±2.5	23.9
	3	58.3±4.3	41.7	75.7±3.8	24.3
	5	56.6±5.4	43.4	74.3±5.5	25.7
	7	55.3±6.1	44.7	73.5±4.3	26.5
-20	14	56.1±3.9	43.9	74.0±3.4	26.0
	1	85.5±2.5	14.5	94.2±2.3	5.8
	3	84.9±1.9	15.1	92.8±1.8	7.2
	7	82.7±3.6	17.3	91.7±2.4	8.3
	14	83.4±2.3	16.6	90.1±1.5	9.9
21	82.9±4.5	17.1	91.5±3.1	8.5	

¹⁾D.G: Degree of gelatinization.

²⁾D.R: Degree of retrogradation=100 - degree of gelatinization.

³⁾Mean±SD, n=4.

적이나 아밀로오스의 결정구조는 매우 안정적이므로 100°C 이내에서 비가역적이다²¹⁾. 그러므로 아밀로오스에 의한 결정질 부분은 DSC thermogram상에 흡열곡선으로 나타나지 못한 채 그대로 규칙적인 구조로 남아있을 것으로 추측된다. 따라서 DSC사용에 있어서는 노화에 대한 아밀로오스의 역할은 고려되지 않고 있다고 생각된다.

떡의 노화정도를 효소소화법(BAP method)에 의하여 측정된 결과는 Table 3과 같다. 저장온도에 따른 노화는 멍쌀 및 찰쌀떡 모두 저장 1일에서 냉장>실온>냉동의 순으로 빨리 진행되었다. 즉 냉장온도(5°C)에서 노화가 최대가 됨을 알 수 있다. 쌀밥의 경우 역시 비슷한 경향을 나타내는 것으로 저장온도 범위 0-65°C에서 저장온도가 낮을수록 노화속도는 증가하였다^{9,22)}. 냉장저장의 경우 저장 2일까지 노화가 급격히 일어나고 그 이후는 완만하게 나타났다(Fig. 2). 이는 찰쌀떡을 4°C에서 저장하였을 때 1-2일내에 조직감이 급격히 단단하여진 다른 연구결과⁹⁾와 일치하였다. 냉동저장시는 수분이 빙결정상상태로 전분분자 사이에 존재하여 전분분자간의 수소결합을 방해하기 때문에 전분분자간의 결정화 즉 노화 진행이 다른 저장온도에서 보다 더디 일어나는 것으로 판단된다. Table 3에 나타난 바와 같이 찰쌀떡의 효소소화분해에 대한 호화도가 멍쌀떡의 호화도보다 모든 저장온도에서 높게 나타났다. 즉 아밀로오스 함량이 많을수록 호소에 대

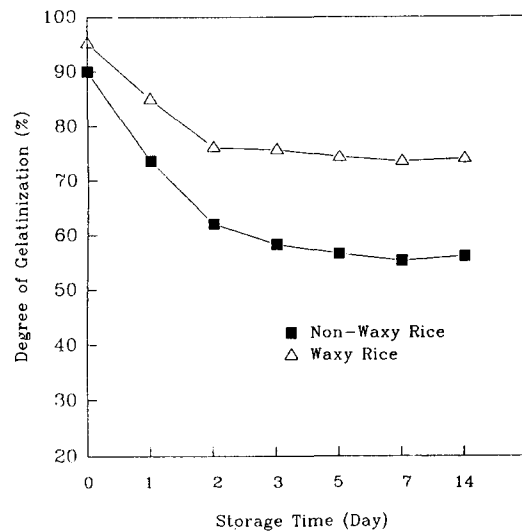


Fig. 2. Changes in the degree of gelatinization of retrograded non-waxy and waxy rice cakes during storage at 5°C measured by enzymatic method.

한 반응성이 낮게 나타나 결과적으로 높은 노화도를 반영하였다. 이같은 결과는 Hibi들²³⁾의 연구 보고에서도 나타났다. 이는 호화과정에서 전분과 전분내의 지방과의 상호작용에 의해 주로 형성된 아밀로오스-지방 복합체(amylose-lipid complex) 때문인 것으로 추측되어 그들은 5°C에서 6일간의 저장으로 노화된 탈지

방 멥쌀전분과 무처리 멥쌀전분의 효소분해에 의한 호화도 비교시 탈지된 상태에서 호화도가 약 40% 높게 나타나 아밀로오스-지방 복합체 형성은 효소 분해를 저지시키는 방해인자임을 밝힌 바 있다. 즉 멥쌀의 경우 찰쌀보다 아밀로오스 함량이 높기 때문에 아밀로오스-지방 복합체 형성이 비교적 많이 일어나므로 효소분해에 의한 호화도가 찰쌀보다 낮게 나타난 것으로 볼 수 있다. 또한 Matsukura 등¹⁸⁾에 의한 일반옥수수 전분과 찰옥수수 전분질의 노화연구에 대한 보고에서도 노화 아밀로펙틴 부분에 비하여 노화 아밀로오스 부분이 효소소화분해가 일어나기 어려웠다고 하였다. 노화 고아밀로오스 옥수수(amylo maize; 70% amylose) 전분 겔로부터 효소분해가 어려운 부분(enzyme-resistant starch)을 추출하여 DSC를 사용하여 분석한 결과 피크 온도 144°C를 갖는 흡열곡선을 얻을 수 있었다³⁴⁾. 따라서, 효소소화분해법에 의한 노화 찰쌀떡의 높은 호화도는 전체 냉장저장 기간 동안 노화 찰쌀떡이 멥쌀떡보다 높은 ΔH 를 나타낸 DSC 노화특성과는 상반된 결과였다. 이와 같이 두가지 방법으로 멥쌀떡과 찰쌀떡의 노화도 측정을 하였을 때 서로 다른 결과를 나타낸 것은 노화측정의 기본원리의 차이인 것으로 두 방법간의 상관관계는 얻을 수 없었으나 두가지 측정방법의 결과 모두에서 쌀의 종류에 관계없이 냉장저장의 경우 노화가 비교적 쉽게 일어났고 저장 일수에 따라 노화도가 증가했음을 알 수 있었다. 즉 아밀로오스나 아밀로펙틴 함량이 같은 떡시료들간에서는 결정용융에 대한 엔탈피값(ΔH)의 증가는 효소소화분해에 대한 낮은 반응성을 보여주어 노화 중 쌀전분의 증가된 결정화를 암시하였다. 그리고 DSC를 이용한 방법에 비해 효소 분해법이 온도변화에 따른 저장기간 동안 더 예민하게 떡시료에 대한 노화도의 차이를 감지할 수 있었다고 판단된다.

IV. 요 약

저장온도(25°C, 5°C, -20°C) 및 저장기간(5시간-21일)에 따른 멥쌀 및 찰쌀떡(수분함량 45%)의 노화 정도를 측정 비교하기 위하여 시차주사열량기와 효소소화법(β -amylase-pullulanase method)을 사용하였다. 실온(25°C) 및 냉동(-20°C) 저장된 떡시료는 DSC thermogram상에서 흡열곡선이 나타나지 않았으며 냉장(5°C)저장된 시료에서만 나타나 노화가 냉장저장 중 현저히 나타난 것으로 추정되었다. 저장기간을 통하여 개시온도, 피크온도의 변화는 없었으며 엔탈피(ΔH)는 1일 이내에 현저히 증가하여 저장 5일까지 계속

적인 증가를 보였고 그 이후 저장 14일까지는 평형을 유지하였다. 전체 냉장저장기간을 통해 찰쌀떡이 멥쌀떡보다 높은 엔탈피를 나타내어 상대적으로 아밀로펙틴의 재결정화에 의한 노화가 더 진행된 것으로 추정되었다. 효소법을 사용하였을 경우에는 멥쌀 및 찰쌀떡 모두 냉장 < 실온 < 냉동의 순으로 호화도가 높게 나타났다. 아밀로오스 함량이 많은 멥쌀떡은 효소소화분해에 대한 호화도가 낮게 나타나 결과적으로 높은 노화도를 반영하여 DSC에 의한 노화특성과 상반된 결과를 나타내 두 방법간의 상관관계는 예상하기 매우 어려웠다. 그러나 두 가지 측정방법 모두에 의해 쌀의 종류에 관계없이 냉장저장의 경우 노화가 쉽게 일어났고 저장 일수에 따라 노화도가 증가했음이 밝혀졌다. 즉 아밀로오스나 아밀로펙틴 함량이 같은 떡시료들간에서는 노화가 많이 일어날 수록(높은 엔탈피값) β -amylase와 pullulanase에 대한 효소반응성은 감소하였다. 본 연구의 저장조건에서는 효소소화법이 DSC를 이용한 방법 보다 비교적 예민하게 떡에 대한 노화도의 차이를 감지할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제연구비 지원에 의하여 수행된 연구결과의 일부로서, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김성곤: 전분의 역할을 중심으로 본 빵의 노화현상. 한국식품과학회지, **8**: 185 (1976).
2. Hosney, R.C.: Principles of Cereal Science and Technology. AACCI, St. Paul, Minnesota, p. 54 (1986).
3. Krog, N., Olesen, S.K., Toemaes, H. and Joensson, T.: Retrogradation of the starch fraction in wheat bread. *Cereal Foods World*, **34**: 281 (1989).
4. Zeleznak, K.J. and Hosney, R.C.: The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chem.*, **63**: 407 (1986).
5. Hibi, Y., Kobayashi, K., Kitamura, S. and Kuge, T.: Properties of cooked rice(non-glutinous rice and glutinous rice) on retrogradation. *J. Home Econ. Japan*, **37**: 743 (1986).
6. Chang, S.M. and Liu, L.C.: Retrogradation of rice starches studied by differential scanning calorimetry and influence of sugars, NaCl and lipids. *J. Food Sci.*, **56**: 564 (1991).
7. Ghiasi, K., Hosney, R.C., Zeleznak, K. and Rogers, D.E.: Effect of waxy barley starch and reheating on

- firmness of bread crumb. *Cereal Chem.*, **61**: 281 (1984).
8. 이인의, 이혜수, 김성곤: 찰쌀떡의 저장 중 텍스처 변화. *한국식품과학회지*, **15**: 379 (1983).
 9. Matsunaga, A. and Kainuma, K.: Studies on the retrogradation of starch foods(Part 1). Retrogradation of cooked rice. *J. Home Econ. Japan*, **32**: 653 (1981).
 10. Russel, P.L.: A kinetic study of bread staling by differential scanning calorimetry and compressibility measurements. The effect of added monoglyceride. *J. Cereal Sci.*, **1**: 297 (1983).
 11. Ward, K.E.J., Hosenev, R.C. and Seib, P.A.: Retrogradation of amylopectin from maize and wheat starches. *Cereal Chem.*, **71**: 150 (1994).
 12. Slade, L. and Levine, H.: Recent advances in starch retrogradation. In "Industrial Polysaccharides" Stivala, S.S., Crescenzi, V. and Dea, I.C.M. (eds.), Gordon and Breach Science, New York, p. 387 (1987).
 13. Eliasson, A. -C. and Ljunger, G.: Interactions between amylopectin and lipid additives during retrogradation in a model system. *J. Sci. Food Agric.*, **44**: 353 (1988).
 14. White, P.J., Abbas, I.R. and Johnson, L.A.: Freezethaw stability and refrigerated-storage retrogradation of starches. *Starch*, **41**: 176 (1989).
 15. Inagaki, T. and Seib, P.A.: Firming of bread crumb with cross-linked waxy barley starch substituted for wheat starch. *Cereal Chem.*, **69**: 321 (1992).
 16. Martin, M.L., Zeleznak, K.J. and Hosenev, R.C.: A mechanism of bread firming. I. Role of starch swelling. *Cereal Chem.*, **68**, 498 (1991).
 17. Conford, S.G., Axford, D.W.E. and Elton, G.A.H.: The elastic modulus of bread crumb in linear compression in relation to staling. *Cereal Chem.*, **41**: 216 (1964).
 18. Matsukura, U., Matsunaga, A. and Kainuma, K.: Structural studies on retrograded normal and waxy corn starches. *J. Jan. Soc. Starch Sci.*, **30**: 106 (1983).
 19. 김종균: 한국 고유 떡류의 보존성에 관한 연구. *대한가정학회지*, **14**: 149 (1976).
 20. 김순임, 안미정, 한영실, 변재형: 송피 및 모시풀 첨가에 의한 떡의 관능적, 기계적 텍스처 특성 변화. *한국영양식량학회지*, **22**: 603 (1993).
 21. Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.P. and Ring, S.D.: The role of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.*, **135**: 271 (1985).
 22. Suzuki, K.: Effects of preservation temperature on retrogradation of cooked rice. *J. Home Econ. Japan*, **40**: 983 (1989).
 23. Hibi, Y., Kitamura, S. and Kuge, T.: Effects of lipids on the retrogradation of cooked rice. *Cereal Chem.*, **67**: 7 (1990).
 24. A.O.A.C.: Official Methods of Analysis. 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C. (1990).
 25. Juliano, B.O.: A simplified assay for milled-rice amylose. *Cereal Sci. Today*, **16**: 334 (1981).
 26. Bean, M.M., Esser, C.A. and Nishita, K.D.: Some physicochemical and food application characteristics of California waxy rice varieties. *Cereal Chem.*, **61**: 475 (1984).
 27. South, J.R. and Morrison, W.R.: Isolation and analysis of starch from single kernels of wheat and barley. *J. Cereal Sci.*, **12**: 43 (1990).
 28. Kim, S.S. and Kim, Y.J.: Characteristics of rice muffins containing various combinations of nonwaxy/waxy rice flour. *Foods and Biotechnol. Korea*, **2**: 117 (1993).
 29. 조은경, 변유량, 김성곤, 유주현: 쌀의 수화 및 취반 특성에 관한 속도론적 연구. *한국식품과학회지*, **12**: 285 (1980).
 30. Bhattacharya, K.R., Sowbhagya, C.M. and Indudharaswamy, Y.M.: Interrelationship between certain physicochemical properties of rice. *J. Food Sci.*, **37**: 733 (1972).
 31. 김기숙: 백설기 조리법의 표준화를 위한 조리과학적 연구 (I). *대한가정학회지*, **25**: 79 (1987).
 32. Ring, S.G., Colonna, P., l'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J. and Orford, P.D.: The gelation and crystallization of amylopectin. *Carbohydr. Res.*, **162**: 277 (1987).
 33. Longton, J. and LeGrys, G.A.: Differential scanning calorimetry studies on the crystallinity of ageing wheat starch gels. *Starch*, **33**: 410 (1981).
 34. Biliaderis, C.G.: Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Tech.* **46**: 98 (1992).
 35. Juliano, B.O.: Properties of rice starch in relation to varietal differences in processing characteristics of rice grain. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, **29**: 305 (1982).
 36. Tester, R.F. and Morrison, W.R.: Swelling and gelatinization of cereal starch. II. Waxy rice starches. *Cereal Chem.*, **67**: 558 (1990).

(1996년 4월 10일 접수)