

쌀전분겔의 재결정화에 미치는 수분함량의 영향

백무열 · 김광중 · 천기철 · 하연철 · 김왕수
국방과학연구소

Effects of Moisture Content on Recrystallization of Rice Starch Gels

Moo-Yeol Baik, Kwang-Joong Kim, Ki-Cheol Cheon, Yeon-Chul Ha and Wang-Soo Kim
Agency for Defense Development

Abstract

Effects of moisture content on the gelatinization and recrystallization of non-waxy and waxy rice starch gels were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The recrystallization rates of the starch gels containing various moisture contents (40~70%) were analyzed by Avrami equation. The waxy rice starch had higher gelatinization temperature and enthalpy than non-waxy one. The highest degrees of recrystallization in both rice starch gels stored at 4°C were shown at 40%, and recrystallizations above 80% moisture content were not found. The degree of recrystallization of waxy one was higher than that of non-waxy one in the range of 40 to 60% moisture content. The Avrami exponents (n) of both rice starch gels were near to 1.0 and the time constant (1/k) was increased with increasing moisture content in the range of 40 to 70% moisture content. The recrystallization rate of waxy rice starch gel was slower than that of non-waxy one. The recrystallization of rice starch gels could be explained by the change of ice melting enthalpy during storage. The Wg's, represented the maximum practical amount of plasticizing water, were about 29.9% and 28.2% for non-waxy and waxy rice starch gels, respectively.

Key words: rice starch gels, degree of recrystallization, moisture content, Avrami equation, differential scanning calorimetry

서 론

아밀로오스와 아밀로펙틴으로 구성된 전분입자는 부정형영역(amorphous region)과 결정형영역(crystalline region)이 공존하는 부분적 결정성 중합체(partially crystalline polymer)로 분류되고 있다^(1,2). 전분입자에 충분한 물을 가하고 가열하면 결정이 용해되어 부정형 상태로 변하는 상전이(phase transition), 즉 호화가 일어난다^(3,4). 이렇게 호화된 전분을 저장하게 되면 열역학적 비평형(non-equilibrium)상태의 여러 가지 물리화학적 변화가 수반된다. 즉 리올로지 특성의 변화와 더불어 호화과정중 이용되었던 물분자의 손실, 전분분자의 재배열 및 인접한 분자간의 수소결합 형성에 의한 재결정화 등의 변화가 발생하는데, 이러한 현상을 노화(retrogradation)라고 정의하고 있다^(5,6).

전분의 노화현상은 저장시간과 저장온도, 수분함량

뿐만 아니라^(5,6) 전분의 종류, 전분내의 아밀로오스와 아밀로펙틴의 함량비, 분자크기 및 기타 첨가되는 물질에 의해서도 영향을 받는다^(5,7). 특히 수분함량은 전분의 노화현상에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있는데, Longton 등⁽⁸⁾은 밀전분겔의 노화도를 differential scanning calorimetry (DSC)로 측정한 결과 재결정화는 수분함량 10~80%에서 일어나고 50~55% 범위에서 최대였다고 하였으며, Zeleznak 등⁽⁹⁾도 밀전분겔 및 빵의 경우 수분함량 40~50%에서 최대의 결정성을 나타내며 특히 용해된 아밀로펙틴이 주 요인으로 관여한다고 하였다. 또한 Hellman 등⁽¹⁰⁾은 X-ray diffractometer로 밀전분의 노화도를 분석했을 때 B-형 peak가 수분함량 47~50%에서 가장 크게 나타났다고 하였으며, Orford 등⁽¹¹⁾은 저장중의 modulus (G')변화로 노화도를 측정할 결과 수분함량 20%이하에서는 G'이 변화하지 않으나 수분함량이 30~40%로 높아지면서 G'이 현저하게 증가함을 보고하였다. Slade 등^(12,13) 및 Biliaderis⁽¹⁴⁾는 전분겔의 재결정화와 관련된 수분의 역할을 주로 가스제효과로 설명하고 있다. 즉 충분한 가스화효과를 나타낼

Corresponding author: Kwang-Joong Kim, CBR Department, Agency for Defense Development, Yuseong P.O. Box 35-1, Taejeon 305-600, Korea

수 있는 수분함량은 45~50% 범위로 분자유동성이 커서 재결정화가 잘 일어나, 이보다 낮은 범위에서는 제한된 수분으로, 그이상의 수분함량인 약 90 %까지는 과다한 수분으로 인해 재결정화가 억제된다고 보고하고 있다. 또한 노화과정중의 수분의 이동도와 관련하여 생성된 결정형태를 설명하고 있는 연구결과들도 있다^(15,16).

노화에 대한 아밀로오스와 아밀로펙틴함량의 영향에 대해서는 주로 팔전분과 일정비율의 아밀로오스를 함유한 전분을 비교 실험한 연구결과들이 제시되고 있다. Miles 등⁽¹⁷⁾은 전분의 노화과정을 초기에는 주로 아밀로오스가 배열의 변화에 기인하며 이후에는 아밀로펙틴의 결정화에 의해 진행되는 것으로 해석하고 있으며, Nakazawa 등⁽¹⁸⁾과 Matsukura 등⁽¹⁹⁾은 쌀 및 옥수수전분의 아밀로오스 함량차이에 따른 노화도 및 노화특성을 비교 설명하고 있다.

본 연구에서는 수분함량이 멍쌀 및 찰쌀전분의 호화 및 재결정화에 미치는 영향을 알아보고자 동진벼와 신선찰벼로 부터 전분을 분리하여 수분함량별로 전분겔을 제조하고, 4°C에 저장하면서 DSC로 결정형성 정도 및 수분이동의 변화를 측정하였으며, Avrami 식을 이용하여 초기 노화속도상수의 차이를 비교 분석하였다.

재료 및 방법

전분 재료

시료로 사용한 멍쌀(동진벼)과 찰쌀(신선벼)은 1994년 농촌진흥청에서 구입하였으며, 전분은 알칼리침지법⁽²⁰⁾으로 분리한 후 100메쉬 체를 통과시켜 데시케이터에 보관하면서 시료로 사용하였다.

수분함량별 시료제조

전분과 수분 혼합물계의 시료 총량이 10 mg이 되도록 하기 위해 일정량의 쌀 전분을 40 µL용 알루미늄 DSC (Mettler TA-4000 system, DSC-30) sample pan에 넣고 microsyringe를 이용하여 과량의 증류수를 첨가한 후 이를 electronic balance 위에서 정해진 수분함량에 도달할 때 까지 자연건조시킨 뒤 밀봉하고 실온에서 2시간 동안 보관하여 시료로 사용하였다.

결정용해특성 측정

전분현탁액과 전분겔의 초기 및 저장중 결정용해 특성은 수분함량별 시료의 결정용해 종료온도를 고려하여 측정하였다. 즉 수분함량 60% 이상의 경우 4°C

에서 95°C까지, 50%는 110°C, 40%는 120°C까지 5°C/min의 속도로 가열하였으며, 이때 나타난 DSC thermogram상에서 결정용해 개시온도(T_o), 최대 용해온도(T_p), 종료온도(T_c) 및 결정용해 엔탈피(ΔH : crystal melting enthalpy)를 구하였다.

얼음결정 용해엔탈피의 측정

수분함량별 전분겔의 초기 및 저장중 얼음 결정용해 엔탈피(ΔH_i)는 시료를 약 40°C/min의 속도로 -70°C까지 냉각시키고 2분간 정지시킨 후 50°C까지 5°C/min의 속도로 가열하여 얻은 특성 곡선에서 구하였다.

모든 DSC 측정의 reference로는 밀봉된 빈 pan을 사용하였으며 2주일마다 indium을 사용하여 기기를 보정하였다.

재결정화도

전분겔의 재결정화 정도는 일정기간 저장후 측정된 결정용해 엔탈피(ΔH_t)를 각 시료의 호화시 결정용해 엔탈피(ΔH_o)로 나눈 값($\Delta H_t/\Delta H_o$)으로 판단하였다.

노화속도의 분석

전분겔의 저장중 초기 재결정화 속도는 Avrami 식을 이용하여 분석하였다⁽²¹⁾.

$$\theta = \frac{E_t - E_i}{E_t - E_0} = \exp(-kt^n) \quad (1)$$

따라서

$$\log \left[-\ln \frac{E_t - E_i}{E_t - E_0} \right] = \log k + n \log t \quad (2)$$

여기서 θ : t시간 후의 결정화되지 않은 확분

E_0 : 전분겔의 초기결정화도

E_t : t시간 후의 재결정화도

E_i : 최대 재결정화도

k: 반응속도상수 (time⁻¹)

n: Avrami 지수

결과 및 고찰

전분의 호화

수분함량별 찰쌀 및 멍쌀전분 현탁액의 결정용해관련 특성온도 및 ΔH_o 는 Table 1과 같다. 두 전분겔의 T_o 는 수분함량이 증가함에 따라 약간 낮아지는 경향을 보였으나 거의 유사하였으며, 결정용해 endotherm의 온도범위 $\Delta T(T_c - T_o)$ 는 수분함량이 낮아질수록 좁

Table 1. Differential scanning calorimetry characteristics of rice starch-water systems during gelatinization

Starch	Moisture content (%)	Melting temperature (°C)			ΔT (°C)	ΔH _c (J/g) ⁴⁾
		T _o ¹⁾	T _p ²⁾	T _c ³⁾		
Non-waxy (Dongjinbyeo)	40	53.7	95.6	105.1	51.3	9.2
	50	52.9	67.4	89.9	40.0	7.3
	60	50.8	61.3	80.3	29.5	5.3
	70	50.6	62.7	76.9	26.3	3.7
	80	48.4	59.6	74.2	25.8	1.9
	90	48.0	60.2	74.3	26.3	1.4
Waxy (Sinsunbyeo)	40	62.5	91.9	102.8	40.3	10.7
	50	59.3	84.3	95.1	35.8	9.6
	60	54.8	70.3	85.3	30.5	6.7
	70	52.1	71.7	79.9	27.8	4.7
	80	50.6	62.3	76.0	25.4	2.5
	90	50.5	62.6	76.4	25.9	1.7

¹⁾T_o: Onset temperature.
²⁾T_p: Peak temperature.
³⁾T_c: Completion temperature.
⁴⁾ΔH_c: Crystal melting enthalpy.

점 커지는 경향을 나타내었다. 수분함량 60% 이상에서는 endotherm의 온도범위가 거의 유사하였는데 이는 쌀전분을 충분히 호화시킬 수 있는 수분함량범위가 60% 이상임을 나타낸다고 할 수 있다. 즉 60% 이상의 수분함량에서와 같이 과량의 물이 존재할 경우는 전분 무정형영역의 수화(hydration)와 팽윤(swelling)에 의해 모든 결정부분이 쉽게 용해되지만, 수분이 제한되면 이러한 기작으로 용해되지 않은 일부 결정부분은 가열온도에 의해 용해되기 때문에 2차 endotherm이 생성된다고한 Donovan⁽²²⁾의 해석으로 설명할 수 있다. Wang 등⁽²³⁾도 고아밀로펙틴 옥수수 전분의 경우 수분 65% 이상이 되어야만 충분한 호화가 될 수 있다고 하였다.

ΔH_c는 수분함량이 증가할수록 감소하였고 찹쌀전분이 멍쌀전분보다 높게 나타났다. Nakazawa 등⁽¹⁹⁾의 쌀가루의 호화에 관한 보고와 Krueger 등⁽²⁴⁾의 옥수수 전분의 호화에 관한 보고 및 Huang 등⁽²⁵⁾의 품종별 쌀가루 및 전분의 호화에 관한 보고에서도 이와 유사한 결과를 나타내었는데, 이는 대부분 아밀로펙틴으로 구성되어 있는 찹쌀전분이 멍쌀전분보다 전분입자의 결정도가 크기 때문인 것으로 해석할 수 있다⁽¹³⁾.

전분겔의 재결정화

전분겔의 저장중 재결정화에 미치는 수분함량의 영향을 알아보기 위하여 멍쌀 및 찹쌀 전분겔을 수분함량 40~90% 범위에서 10% 간격으로 제조하고 4°C에서 일정기간 동안 저장하면서 결정용해 엔탈피의 변화를 측정하였다.

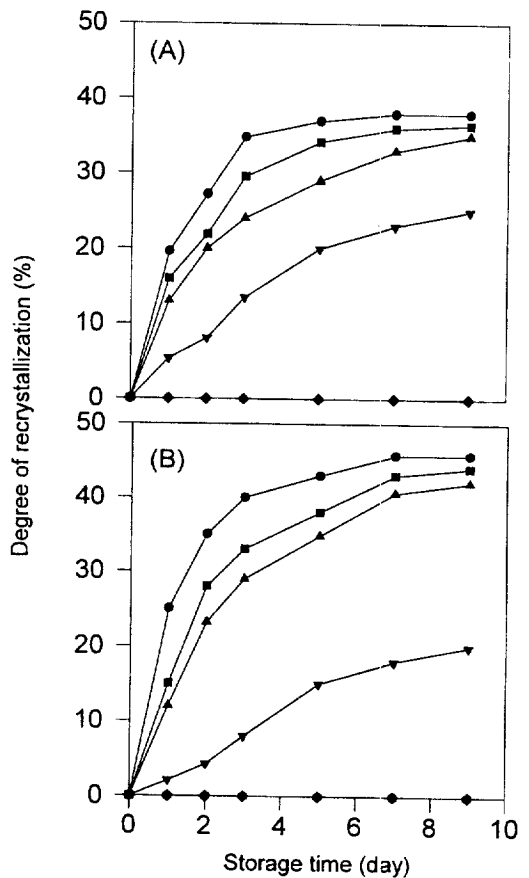


Fig. 1. Degree of recrystallization of non-waxy (A) and waxy (B) rice starch gels with various moisture contents during storage at 4°C. ●—●: 40%, ■—■: 50%, ▲—▲: 60%, ▼—▼: 70%, ◆—◆: 80%.

Fig. 1은 수분함량에 따른 멍쌀 전분겔과 찰쌀 전분겔의 재결정화 정도와 저장시간과의 관계를 나타낸 것이다. 재결정화는 수분함량이 낮을수록 저장 초기에 급격히 발생하고 모든 수분함량에서 5일 이후부터는 완만한 속도로 진행되었으며, 저장 9일후에는 수분함량 40, 50, 60% 간의 차이가 크지 않았다. 또한 두 전분겔 모두 수분함량 40% 일때 가장 큰 재결정화 정도를 나타내었으며, 수분함량 80% 이상에서는 재결정화가 거의 일어나지 않았다. Zeleznak 등⁽⁹⁾은 밀전분겔과 빵을 25°C에서 7일간 저장했을 때 재결정화 정도는 전분함량 50~60%를 최대 정점으로 종모양의 양상을 보이며, 호화시에 사용된 수분함량보다는 노화과정중에 함유된 수분함량이 영향을 미친다고 보고하였다.

Fig. 2는 멍쌀 및 찰쌀 전분겔의 저장 5일후 재결정화 정도와 수분함량과의 관계를 도시한 것으로, 두 전분겔 모두 수분함량 60%를 기준으로 재결정화정도가 급격히 감소하였다. 또한 수분함량 40~60%에서 찰쌀 전분겔의 재결정화 정도가 멍쌀 전분겔보다 더 큰 것으로 나타났으나 70%에서는 오히려 멍쌀 전분겔이 더 크게 나타났다. 비입자형태인 경우에 아밀로오스와 아밀로펙틴의 혼합겔이 공동결정화(co-crystallization)에 의해 순수 아밀로펙틴겔보다 결정 용해 엔탈피가 더 크게 나타난다는 Gudmundsson 등⁽²⁰⁾의 보고와 아밀로펙틴에 대한 아밀로오스의 비율이 0.43을 정계점으로 물리화학적으로 서로 다른 성질을 나타낸다고 한 Leloup 등⁽²⁷⁾의 보고, 그리고 입자형태로서 두 분자의 상호작용은 아밀로펙틴 골격(skeleton)과 용출된

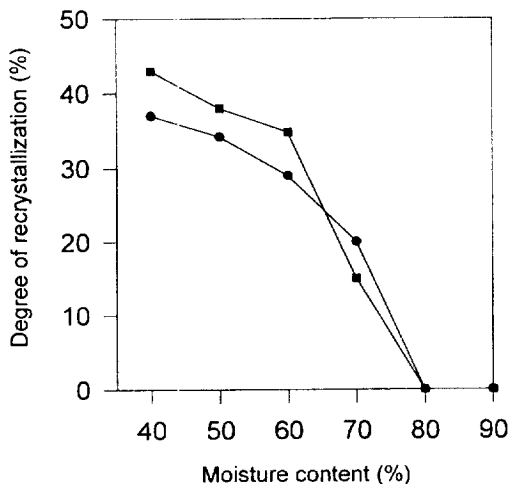


Fig. 2. Effect of moisture content on the degree of recrystallization for rice starch gels. ●—●: non-waxy rice starch gel, ■—■: waxy rice starch gel.

아밀로오스에 의한 것으로 설명한 Morris⁽³⁰⁾의 보고 등을 종합해 보면, 과량의 수분이 존재하는 수분함량 70%인 경우에 멍쌀전분겔의 재결정화 정도가 찰쌀 전분겔보다 높은 것에 대한 설명이 가능하다. 즉 이 범위의 수분함량에서는 호화시 아밀로오스가 충분히 용출되어 공동결정화가 용이한 것으로 해석할 수 있다. 그러나 수분함량 60% 이하에서는 호화단계에서 수분이 불충분하여 주로 전분 입자내에서 수화 및 팽윤이 이루어지기 때문에 재결정화 정도가 전분자체의 결정도에 좌우된다고 볼 수 있다.

전분겔의 재결정화속도

저장 초기 3일까지의 수분함량별 멍쌀 및 찰쌀전분겔의 재결정화 속도를 Avrami식으로 분석한 결과는 Fig. 3과 같다. 여기서 최대 재결정화 정도인 E_L 값은 수분함량 40%의 멍쌀 및 찰쌀 전분겔을 9일간 저장했

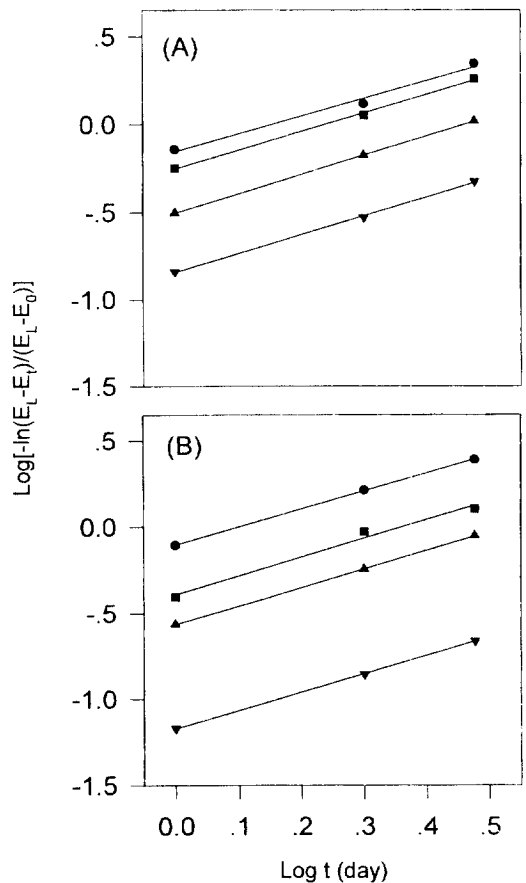


Fig. 3. Plot of $\log[-\ln(E_t - E_0)/(E_L - E_0)]$ versus \log time of non-waxy (A) and waxy (B) rice starch gels with various moisture contents stored at 4°C. ●—●: 40%, ■—■: 50%, ▲—▲: 60%, ▼—▼: 70%.

Table 2. Avrami exponents (n) and time constants (1/k, days) of rice starch gels with different moisture contents stored at 4°C

Starch	Moisture content (%)							
	40		50		60		70	
	n	1/k	n	1/k	n	1/k	n	1/k
Non-waxy ¹⁾	1.00	1.377	1.06	1.611	1.09	2.865	1.07	6.329
Waxy ²⁾	1.04	1.340	1.08	2.304	1.07	3.188	1.07	13.699

¹⁾Non-waxy: Isolated from Dongjinbyeo.

²⁾Waxy: Isolated from Sinsunbyeo.

을 때의 값인 38% 및 46%로 정의하였으며, E_t 값은 각 수분함량별로 저장초기 1일, 2일, 3일의 재결정화 정도로 정의하여 Avrami식에 대입하여 구하였다.

Fig. 3의 기울기로부터 구한 Avrami 지수 값은 Table 2에서와 같이 모두 1.0에 가까운 값을 보였다. 이러한 결과는 밥 및 전분겔의 노화를 정도로 측정하여 여러 연구결과^(2,3,11)와 일치하는 것으로, 전분의 결정화에서 Avrami 지수 값은 결정형성의 형태에 따라 1~4까지의 값을 나타낼 수 있는데, Avrami 지수 값이 1.0을 나타내는 것은 전분의 결정화 메커니즘이 순간적인 핵 형성 이후 막대기 모양으로 결정이 성장함을 가리킨다^(12,13).

Avrami 지수 값이 1.0일때 재결정화속도 상수 값(k)은 $\ln(E_t - E_\infty)$ 와 저장시간과의 관계를 도식하여 직선의 기울기로부터 구할 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 $\ln(E_t - E_\infty)$ 와 시간과의 관계를 나타낸 결과 수분함량에 관계없이 모두 직선적인 관계를 보였으며, 그림의 기울기로부터 구한 재결정화속도 상수의 역수, 즉 시간 상수 값(1/k)은 Table 2에 나타내었다. 수분함량에 따른 전분겔의 시간 상수값은 수분함량이 증가할수록 커졌는데 이는 수분함량이 증가할수록 재결정화 속도가 감소됨을 의미한다.

Fig. 5는 Avrami식으로 구한 k 값과 수분함량과의 관계를 나타낸 것으로 재결정화 정도는 Fig. 2에서와 같이 수분함량 40~60% 범위에서 찹쌀전분겔이 더 컸지만, k 값은 멍쌀 전분겔이 상대적으로 더 큰 값을 나타내었다. 수분함량 40% 멍쌀 전분겔의 시간 상수 값을 1.0으로하여 비교하였을 때 수분함량 50%, 60%, 70% 멍쌀 전분겔의 시간 상수 값은 각각 1.17, 2.08, 4.60배였으며, 수분함량 40%, 50%, 60%, 70% 찹쌀 전분겔의 시간 상수값은 0.97, 1.67, 2.32, 9.95배로 나타났다. 이것으로 보아 초기 재결정화 속도는 두 전분겔 모두 수분함량이 증가함에 따라 늦어짐을 알 수 있었으며, 멍쌀 전분겔이 찹쌀 전분겔보다 상대적으로 빠름을 알 수 있었다. 이러한 현상은 아밀로오스가 전분

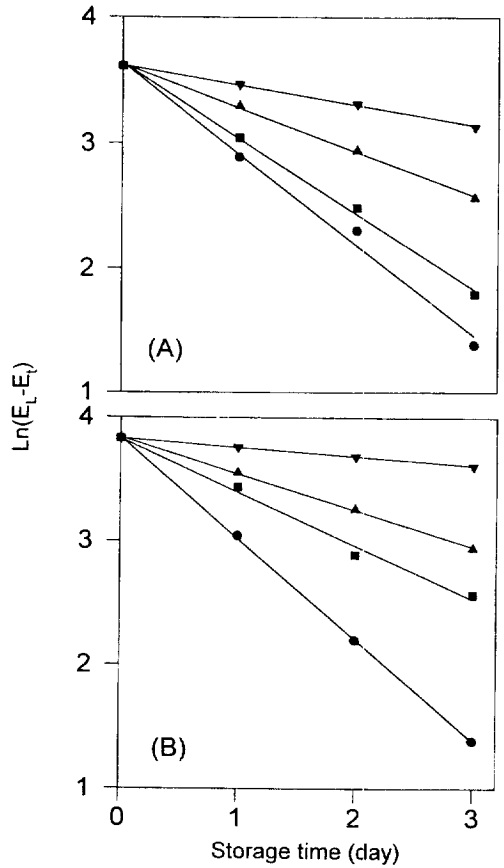


Fig. 4. Plot of $\ln(E_t - E_\infty)$ versus time of non-waxy (A) and waxy(B) rice starch gels with various moisture contents stored at 4°C. ●—●: 40%, ■—■: 50%, ▲—▲: 60%, ▼—▼: 70%.

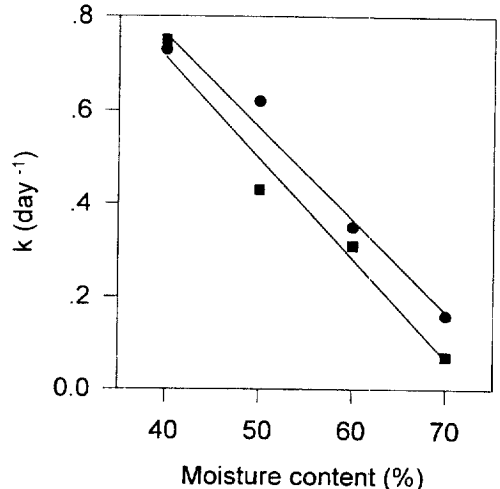


Fig. 5. Effect of moisture content on the rate constant (k) for rice starch gels. ●—●: non-waxy rice starch gel, ■—■: waxy rice starch gel.

의 초기 노화과정에 주로 관여한다는 보고⁽¹⁷⁾와 일치하는 것이다. 김⁽³⁴⁾은 수분함량 50% 멍쌀 및 찰쌀전분겔의 노화를 측정된 결과 찰쌀전분겔이 멍쌀전분겔보다 노화가 늦게 일어난다고 하였으며, Leloup 등⁽²⁷⁾은 아밀로오스가 많은 겔과 아밀로펙틴이 많은 겔에 대해 mechanical resistance와 효소에 대한 분해정도를 비교하였을 때 아밀로오스 함량이 많은 겔이 저항이 컸으며 효소에 대한 분해도가 낮음을 보고하였다.

얼음결정 엔탈피의 변화

수분함량별 전분겔의 저장중 얼음결정 엔탈피(ΔH_i)의 변화를 측정된 결과는 Fig. 6과 같다. Zobel⁽³⁵⁾은 A형 생전분의 경우 4분자의 물을 사용하여 결정형을 이루나 노화전분인 B형은 36분자의 물을 필요로하는 구

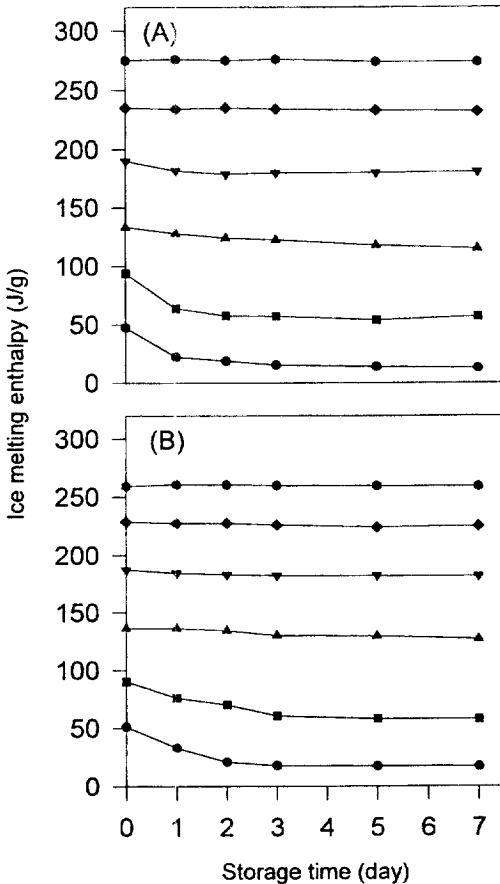


Fig. 6. Changes of ice melting enthalpy of non-waxy (A) and waxy (B) rice starch-water systems with various moisture contents during storage at 4°C. ●—●: 40%, ■—■: 50%, ▲—▲: 60%, ▼—▼: 70%, ◆—◆: 80%, — : 90%.

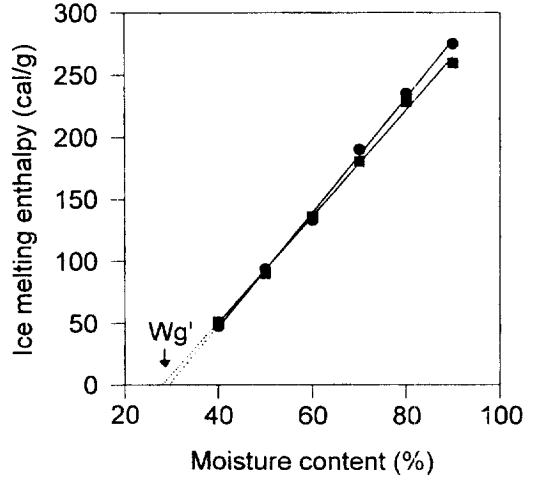


Fig. 7. Plot of ice melting enthalpy as a function of moisture content for rice starch-water systems. ●—●: non-waxy rice starch, ■—■: waxy rice starch.

조이므로 노화과정중 수분이동이 수반됨을 설명하였는데, Fig. 6에서와 같이 두 전분겔 모두 재결정화가 일어나지 않는 수분함량 80~90%에서는 ΔH_i 의 변화가 거의 없었으며, 수분함량 40~50%에서는 저장 초기에 뚜렷한 변화가 있었다. 이러한 결과는 재결정화와 수분과의 관계를 나타내는 것으로 저장 초기에 재결정화에 필요한 수분의 이용율이 높음을 알 수 있었고, 특히 멍쌀은 저장 1일후, 찰쌀은 저장 2~3일 이후에 일정한 ΔH_i 값을 나타낸 것으로 보아 초기 재결정화 속도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

수분함량에 따른 얼음결정 용해 엔탈피 값이 0이라는 것은 계내에 존재하는 전체수분이 비동결상태임을 의미하며, 최대로 가소화시킬 수 있는 실질적 수분의 양을 나타내는 Wg' 값은 이때의 수분함량으로 나타낼 수 있다^(12,13). Fig. 7은 멍쌀 및 찰쌀 전분겔의 Wg' 을 알아보기 위하여 수분함량별로 생성된 ΔH_i 를 도시한 것으로, 여기서 구한 Wg' 은 각각 29.9%, 28.2% 이었다. Slade 등^(12,13)은 밀전분 수용액 계에서의 Wg' 값은 27%라고 보고하였으며 김⁽³⁶⁾은 쌀전분 수용액계에서의 Wg' 값이 밀전분겔에서와 마찬가지로 27% 정도였다고 보고하였다. 찰쌀 전분겔의 경우 이들의 보고와 유사한 값을 나타내었으나 멍쌀 전분겔의 경우 약간 높은 값을 나타내었다.

요 약

동진멍쌀 및 신선찰쌀전분 현탁액의 호화와 이들

전분겔의 저장중 재결정화에 대한 수분함량의 영향을 열적분석기기인 DSC로 측정, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 전분의 호화는 찹쌀전분인 경우에 고온에서 일어났으며 상대적으로 큰 엔탈피를 나타내었고, 수분함량 60% 이상에서는 결정 용해 endotherm의 온도범위가 유사하였으나 수분함량이 감소함에 따라 온도범위가 커지고 고온으로 이동하였다. 두 전분겔의 재결정화 정도는 모두 수분함량 40%에서 최대로 나타났으며 수분함량 80% 이상에서는 거의 진행되지 않았다. 또한 Avrami식으로 분석한 재결정화 속도는 수분함량이 증가함에 따라 감소하였으며 찹쌀 전분겔의 재결정화 속도가 상대적으로 더 늦은 것으로 나타났다. 얼음 결정 용해엔탈피의 변화는 재결정화 속도와 유사한 결과를 나타내었으며, 동진쌀 및 신선찹쌀 전분겔의 Wg'은 각각 29.9% 및 28.2%로 나타났다.

문헌

1. Slade, L. and Levine, H.: Water relationships in starch transitions. *Carbohydr. Polym.*, **21**, 105 (1993)
2. Shogren, R.L.: Effect of moisture content on the melting and subsequent physical aging of corn starch. *Carbohydr. Polym.*, **19**, 83 (1992)
3. Biliaderis, C.G., Page, C.M., Maurice, T.J. and Juliano, B.O.: Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transition of granular starch. *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 6 (1986)
4. Biliaderis, C.G.: Differential scanning calorimetry in food research. *Food Chem.*, **10**, 239 (1983)
5. Hoover, R.: Starch retrogradation. *Food Reviews International*, **11**(2), 331 (1995)
6. Gudmundsson, M.: Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta*, **246**, 329 (1994)
7. Rosario, R.R. and Rontiveros, C.R.: Retrogradation of some starch mixtures. *Starch*, **35**, 86 (1985)
8. Longton, J. and LeGrys, G.A.: Differential scanning calorimetry on crystallinity of aging wheat starch gels. *Starch*, **33**, 410 (1981)
9. 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)
10. Hellman, N.N., Fairchild, B. and Senti, F.R.: The bread staling problem; Molecular organization of starch upon aging of concentrated starch gels at various moisture levels. *Cereal Chem.*, **31**, 495 (1954)
11. Orford, P.D., Ring, S.G., Carroll, V., Miles, M.J. and Morris, V.J.: The effect of concentration and botanical source on the gelation and retrogradation of starch. *J. Sci. Food Agric.*, **39**, 169 (1987)
12. Slade, L. and Levine, H.: Beyond water activity; Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. in Food*

- Sci. Nutr.*, **30**(2-3), 115 (1991)
13. Slade, L. and Levine, H.: Water and the glass transition dependence of the glass transition on composition and chemical structure; Special implications for flour functionality in cookie baking. *J. Food Eng.*, **24**, 431 (1995)
14. Biliaderis, C.G.: Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Tech.*, **46**(6), 98 (1992)
15. Leung, H.K., Magnuson, J.A. and Bruinsma, B.L.: Water binding of wheat flour doughs and breads as studied by deuteron relaxation. *J. Food Sci.*, **48**, 95 (1983)
16. Kim-Shin, M.S., Mari, F., Rao, P.A., Stengle, T.R. and Chinnachoti, P.: ¹⁷O NMR studies of water mobility during bread staling. *J. Agric. Food Chem.*, **39**, 1915 (1991)
17. Miles, M.J., Morris, V.J., Oxofrd, P.D. and Ring, S.G.: The roles of amylose and amylopectin in the gelation, retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.*, **135**, 271 (1985)
18. Nakazawa, F., Noguchi, S., Takahashi, J. and Takada, M.: Thermal equilibrium state of starch-water mixtures studied DSC. *Agic. Biol. Chem.*, **48**(11), 2647 (1984)
19. Matsukura, U., Matsunaga, A. and Kainuma, K.: Structural studies on retrograded normal and waxy corn starches. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **30**(1), 106 (1983)
20. Yamamoto, K., Sawada, S. and Onogaki, T.: Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku*, **40**, 285 (1993)
21. Labuza, T.P.: Shelf-life dating of foods., Food & Nutr. Press, Inc., Westport, CN, U.S.A., Chapter 12 (1982)
22. Donovan, J.W.: Phase transitions of starch-water system. *Biopolym.*, **18**, 263 (1979)
23. Wang, S.S., Chiang, W.C., Yeh, A.I., Zhao, B.L. and Kim, I.H.: Experimental analysis and computer simulation of starch-water interaction during phase transition. *J. Food Sci.*, **56**, 121 (1991)
24. Krueger, B.R., Walker, C.E., Knuston, C.A. and Inglett, G.E.: Differential scanning calorimetry of raw and annealed starch isolated from normal and mutant maize genotype. *Cereal Chem.*, **64**, 187 (1987)
25. Huang, R.M., Chang, W.H., Chang, Y.H. and Lii, C.Y.: Phase transition of rice starch and flour gels., *Cereal Chem.*, **71**(2), 202 (1994)
26. Gudmundsson, M. and Eliasson, A.C.: Retrogradation of amylopectin and effects of amylose and added surfactants/emulsifiers. *Carbohydr. Polym.*, **13**, 295 (1990)
27. Leloup, V.M., Colonna, P. and Buleon, A.: Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties. *J. Cereal Sci.*, **13**, 1 (1991)
28. Morris, V.J.: Starch gelation and retrogradation. *Trends in Food Sci. and Technol.*, **1**(1), 2 (1990)
29. 박선희, 조은자, 김성곤, 황성연 : 취반온도가 밥의 노화 속도에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **19**, 451 (1987)
30. 김성곤, 변유량 : 실은 및 고온처리시 찹쌀밥의 노화속도. *한국식품과학회지*, **14**, 80 (1982)
31. Kim, I.H. and Kim, S.K.: Effects of phosphates on firming rate of cooked rice. *J. Food Sci.*, **49**, 660 (1984)
32. Sharples, A.: Introduction to polymer crystallization, Ed-

- ward Arnold Ltd., London (1966)
33. 김일환, 이규한, 김성곤 : 축합 인산염이 밥의 노화속도에 미치는 영향. 한국식품과학회지, **17**, 245 (1985)
34. 김수경 : 취반조건이 밥의 노화에 미치는 영향. 전남대학교 박사학위논문 (1994)
35. Zobel, H. F.: Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch*, **40**, 1 (1988)
36. 김광중 : 쌀전분겔시스템의 유리전이와 재결정화. 강원대학교 박사학위논문 (1994)
-
- (1997년 4월 14일 접수)