

밀전분의 유리전이와 호화 및 노화에 대한 sucrose와 글루텐의 영향

장재권* · 변유량¹

청강문화산업대학 식품생명과학과, ¹연세대학교 생명공학과

Effect of Sucrose and Gluten on Glass Transition, Gelatinization, and Retrogradation of Wheat Starch

Jae-Kweon Jang* and Yu-Ryang Pyun¹

*Department of Food Biotechnology, Chungkang College of Cultural Industries

¹Department of Biotechnology, Yonsei University

Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study effects of sucrose and gluten on wheat starch glass transition, gelatinization, and retrogradation. Glass transition temperature (T_g) of wheat starch decreased as the ratio of sucrose or gluten to starch increased. Both peak temperature (T_C) and enthalpy values of gelatinization endotherm increased or decreased with increasing ratio of sucrose or gluten, respectively. Wheat starch gel with no sucrose and gluten recrystallized up to 4 weeks of storage at 4°C, whereas those with sucrose and gluten completed recrystallization within 1 week. Both wheat starch gels with no sucrose and gluten, and those with sucrose and gluten at storage temperature of 32°C recrystallized up to 4 weeks, with wheat starch-sucrose-gluten (1 : 0.5 : 0.12) system, which had highest ratios of gluten and sucrose to starch, showing lowest recrystallization. Nucleation and propagation rates of starch gel recrystallization based on polymer crystallization principles can be converted into peak width (δT) and peak temperature (T_R) of retrogradative endotherm by DSC, because higher nucleation rate at storage temperature of 4°C close to T_g showed higher δT , whereas higher propagation rate at 32°C (close to T_C) had higher T_R .

Key words: glass transition, retrogradation, wheat starch, sucrose, gluten

서 론

결정화 할 수 있는 고분자(polymer)의 뜨거운 용융물을 급속히 과냉각(supercooling)시키면 유리(glass)를 얻을 수 있다. 유리란 전혀 유동성이 없는 무정형(amorphous)의 부서지기 쉬운 고체이다. 유리 전이(glass transition)란 고체인 유리질(glassy) 상태에서 액체와 같은 고무질(rubbery) 상태로 상전이(phase transition)가 일어나는 현상이며, 유리 전이(glass transition)가 일어나는 온도를 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)라 한다(1,2,3). 유리질인 상태에서는 분자운동이 실질적으로 정지되어 있으나 고무질로 전이되면 분자의 이동성(mobility)과 자유부피(free volume)가 증가하여 여러 가지 물리적 또는 물리화학적 변화 즉 분자재결정현상에 의한 저장안정성문제와 효소에 의한 변질 및 향기손실 등의 품질변화에 영향을 준다(4,5).

온도가 유리전이온도보다 높고 결정의 용점보다 낮은 범위

즉, $T_g < T < T_m$ 의 온도범위에서 물체는 고무질(rubbery)이 되며, 고분자의 분자운동이 충분하여 결정화가 서서히 진행된다. 핵의 생성속도와 결정의 성장속도는 각각 온도가 T_g 및 T_m 에 접근할수록 지수적으로 증가한다. 총괄적인 결정화 속도는 $T = 1/2(T_g + T_m)$ 부근에서 최대가 되며, 전분인 경우 이 온도는 실온에 가깝다(6). T_g 를 결정하는 가장 유용한 방법은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)(2,7)이며 DMTA와 같은 열적 및 열역학적 기법을 병행한 연구도 활발히 진행되고 있다(7-9).

식품성분 중 고분자인 전분을 함유한 식품은 일반적으로 가공과정에서 물의 존재 하에서 가열하며 전분을 가열, 냉각하는 과정에서 여러 가지 현저한 변화가 생기며, 저장 및 유통과정에서 노화(retrogradation, recrystallization)로 인하여 조직이 변화된다. 특히 비평형 상전이현상인 유리 전이(glass transition)의 개념으로 전분의 겔화(gelation)와 노화를 이해하고자 하는 식품고분자 과학적 접근에 대해 관심이 집중되고 있다(4-6). 전분의 노화(재결정화)에 영향을 주는 요인 들 중 가장 효과적인 가소제(plasticizer)로서 물은 전분의 분자운동을 증진시키므로 T_g 와 T_m 을 저하시킨다(4,5,10-12). 따라서 식품의 수분손실이 없는 경우 결정화 속도는 총 수분함량과 저장온도에 좌우된다고 할 수 있다. 물보다는 가소효과가 덜하나 효과적인 가소제로서 전분질식품(starch-based food)에 일반적으로 사용되는 당류의 첨

*Corresponding author : Jae-Kweon Jang, Department of Food Biotechnology, Chungkang College of Cultural Industries, 37 Haewol-li, Majang-myeon, Ichon-si, Kyunggi-do 467-744, Korea
Tel: 82-31-639-5905
Fax: 82-31-637-9696
E-mail: jkjang@chungkang.ac.kr

가에 의해서도 전분의 재결정화 속도가 변화되는 것으로 알려져 있다(4,5,13). 이외에도 전분질식품에서 밀전분(wheat starch)과 함께 밀가루에 8-18% 정도 함유되어 있으며 점탄성 특성을 갖기 때문에 baked product에 널리 사용되는 고분자 단백질인 글루텐을 들 수 있다(14,15). 빵의 경우에 글루텐이 전분질식품의 노화에 관여한다는 사실은 강력분이 박력분보다 좋은 제빵 적성을 나타낸다는 사실로 미루어 짐작할 수 있으나 물성에 관한 많은 연구에도 불구하고 전분의 노화에 관한 정확한 정보가 거의 보고되고 있지 않다.

전분, 단백질, 지방, 수분 및 당류 등 매우 복잡한 다성분계로 구성된 전분질 식품에서 각성분의 전분에 대한 열적전이현상에 관한 이해는 전분질식품의 품질 및 저장안정성관점에서 매우 효과적일 것이다. 본 연구에서는 시차주사열량계를 이용하여 다성분계 전분질 식품의 노화를 방지하기 위한 기초자료를 마련하고자 밀전분과 글루텐과 sucrose를 모델계(model system)로 하여 전분의 유리전이와 호화 및 노화현상을 연구하였다.

재료 및 방법

재료

밀전분과 글루텐(80% gluten, 7% fat)은 Sigma Chemical 사(USA)에서 sucrose는 Fluka 사(Swiss)에서 구입하여 사용하였다. 특히 sucrose는 granule 상태로 밀전분과 입도차이가 커서 혼합에 어려움이 있어서 Blender로 분쇄하여 입도를 작게한 후 혼합하여 사용하였다.

시차주사열량계에 의한 측정

밀전분, 글루텐, 밀전분-sucrose계, 밀전분-sucrose-글루텐계 시료들은 intracooler가 부착된 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)로 Perkin Elmer DSC-7 instrument를 사용하여 분석하였다. 온도와 엔탈피의 보정은 n-dodecane(m.p. -9.65°C , ΔH_m 218.73 J/g)과 indium(m.p. 156.6°C , ΔH_m 28.5 J/g)을 사용하였다. 시료들은 0.5 mcal/sec의 감도에서 4°C 에서 130°C 까지 분당 10°C 로 가열되었고 시료들은 -30°C 까지 냉각시킨 후 분당 10°C 로 가열되었다. 1차 가열 후 시료들은 분당 20°C 로 급격히 냉각되었고 1차 가열과 같은 온도범위로 2차 가열하였다(10).

밀전분과 Blender로 고르게 혼합한 밀전분-sucrose계, 밀전분-sucrose-글루텐계 시료(1-5 mg)는 무게를 측정된 Perkin Elmer aluminum DSC pan(0219-0062)에 담고 lid를 덮었으며 reference pan으로는 sample pan과 열용량의 균형을 맞추기 위하여 빈 pan을 사용하였다. 시료에 수분첨가 방법은 미리 무게를 측정된 시료와 물을 포함하는 DSC pan을 원하는 수분함량이 될 때까지 microsyringe(10 μL)를 사용하여 수분이 침투하여 pan의 바닥까지 골고루 퍼지도록 충분한 양의 증류수를 첨가한 후 이 DSC pan에 들어있는 시료가 μg 까지 측정이 가능한 supermicrobalance(Sartorius C. 40020013)의 platform에서 원하는 수분함량이 될 때까지 자연 증발시켰다. 원하는 수분함량이 되면 sealer를 사용하여 pan을 밀봉한 후 최종무게를 다시 측정하여 정확한 수분함량을 결정하였다. DSC에서 가열하기 전 시료들의 수분평형이 골고루 유지되도록 incubator안에 25°C 에서 1일간 방치한 후 다시 lid가 밀봉된 pan의 무게를 제어 수분손실 유무를 확인한 후 측정을 시작하였다. 가열 후 lid가 밀봉된 pan의 무게를 다시 제어 가열 전과 비교하여 pan의 붕괴유무를 확인하였다(10).

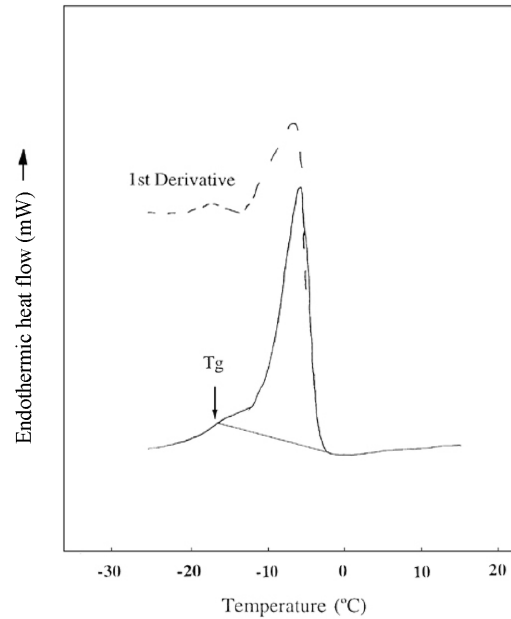


Fig. 1. Differential scanning calorimetry (DSC) thermogram for T_g of wheat starch with 50% water content.

밀전분, 글루텐, 밀전분-글루텐계, 밀전분-sucrose계, 밀전분-sucrose-글루텐계의 T_g 및 호화와 노화 측정

시료에서 DSC에 의한 밀전분의 T_g 는 2차 가열 결과에서 열 흐름의 base line 이동점의 중간점에서 구해졌으며 0°C 이하 온도에서의 T_g 를 결정하는 데 표준편차는 약 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 였다(Fig. 1)(16,17).

시료에서 밀전분의 호화정도는 1차가열에서 가장 낮은 온도($60-70^{\circ}\text{C}$)에서 나타나는 peak의 면적(엔탈피의 변화, ΔH_C)으로 하였으며(18) 최고점온도(peak temperature, T_C)는 Perkin Elmer software analysis program에 의해 분석하였다(Fig. 2). 호화 엔탈피는 전분 그램당 joule(J/g starch)로 표시하였다.

밀전분의 노화정도는 Cold lab chamber(비전과학, KMC-1302L)와 Incubator(비전과학, KMC-1203P3)를 사용하여 저장온도 4와 32°C 에서 1주와 4주 저장한 호화된 시료들을 DSC에서 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 10에서 100°C 까지 가열하여 $40-70^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 나타나는 재결정화된 엔탈피를 측정하였다. 숙성과정동안 재결정화된 정도를 나타내는 노화의 정도는 호화 peak의 분석과 마찬가지로 흡열전이(endothermic transition) peak의 전분그램당 엔탈피값(J/g starch, ΔH_R)으로 나타내었고(19) 전분분자 재결정에 대한 핵형성율(nucleation)과 핵성장율(propagation)을 나타내는 노화 endotherm peak의 폭(δT)과 최고점온도(T_R)는 Fig. 2와 같다(13). 각 시료들의 호화와 노화측정은 3번 반복하여 결정하였다.

결과 및 고찰

밀전분의 유리전이에 대한 sucrose와 글루텐의 영향

밀전분에 대한 sucrose와 글루텐의 영향을 측정하기 위해 밀전분 1에 대해 sucrose의 비율을 0.25와 0.5로 정하고 글루텐의 비율은 밀가루의 강력분과 박력분의 글루텐함량에 유사한 0.08과 0.12로 하여 동일한 전체수분함량 50%에서 밀전분, 글루텐, 밀전분-sucrose계, 밀전분-sucrose-글루텐계의 T_g 를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

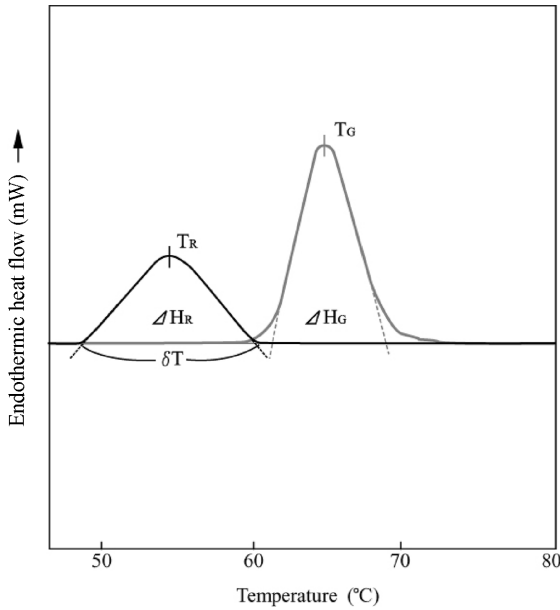


Fig. 2. Enthalpy value (ΔH_G , ΔH_R), peak temperature (T_G , T_R) and peak width (δT) for gelatinization and retrogradation endotherm of wheat starch.

밀전분-sucrose계의 T_g 는 sucrose의 비율이 0.25에서 0.5로 증가됨에 따라 밀전분만의 T_g 인 -6.22°C 에서 -13.09°C 와 -16.73°C 로 각각 감소되었으며 밀전분-글루텐계의 T_g 도 글루텐이 0.08에서 0.12의 비율로 첨가됨에 따라 -9.72°C 와 -10.20°C 로 감소되는 결과(y축 절편)를 나타내었다. 동일한 전체 수분함량에서 이러한 전분에 대한 글루텐과 sucrose의 가소화효과는 자유부피론(free volume theory)(20)에 의해 해석될 수 있다. 즉 전분성분 중의 아밀로오스의 분자량은 200,000-300,000이고 아밀로펙틴은 수백만으로 상대적으로 적은 분자량의 글루텐(글루테닌: 50,000~1000,000, 글리아딘: 20,000~40,000)과 sucrose (340.3)가 가소제(plasticizer)로 작용하여 전분입자의 유통성을 증가시켜 T_g 를 감소시키는 것으로 설명된다. 또한 sucrose가 첨가된 밀전분계(밀전분-sucrose 계)보다 sucrose와 글루텐이 첨가

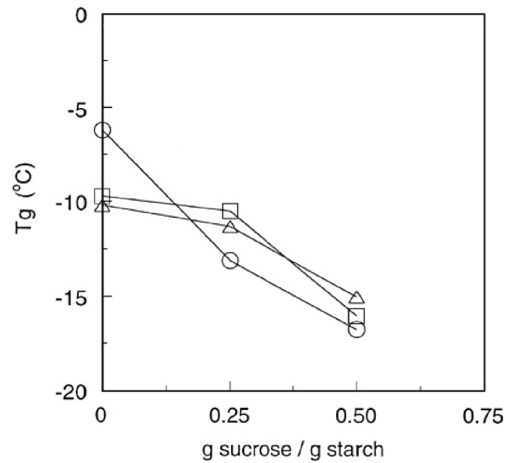


Fig. 3. Effect of sucrose and gluten on T_g of wheat starch at 50% total water content(w/w) system.

○-○: samples without gluten, □-□: samples with the gluten ratio of 0.08 against wheat starch 1, △-△: samples with the gluten ratio of 0.12 against wheat starch 1.

된 밀전분계(밀전분-sucrose-글루텐계)의 T_g 가 높은 것도 분자량이 밀전분 보다 적고 sucrose보다 큰 글루텐이 sucrose보다 적은 가소화효과를 나타내기 때문인 것으로 해석된다.

밀전분의 호화에 대한 sucrose와 글루텐의 영향

전체 수분함량 50%에서 밀전분의 호화에 대한 sucrose와 글루텐의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 전분의 재결정원리(6,13)와 밀접한 관계를 갖는 호화 endotherm peak의 최고점온도(T_G)는 밀전분 1에 대해 sucrose의 비가 0.25와 0.5로 증가함에 따라 밀전분만의 T_G 값인 64.16°C 에서 67.51°C 과 69.3°C 로 각각 증가하였고 호화엔탈피값(ΔH_G)도 4.46J/g starch 에서 5.4 와 7.73J/g starch 로 증가하였다. 전분을 DSC로 가열할 때 호화온도가 당류에 의해 증가된다는 관점에서 Evan과 Haisman(21)은 감자전분에서 당류는 전분의 용융온도와 용융엔탈피를 증가시키며 그 원인으로는 당류의 water volume fraction이 변화되기 때문으로 설명하고 있으며 Chinachoti 등(22)과 Johnson 등(23)은 O-NMR

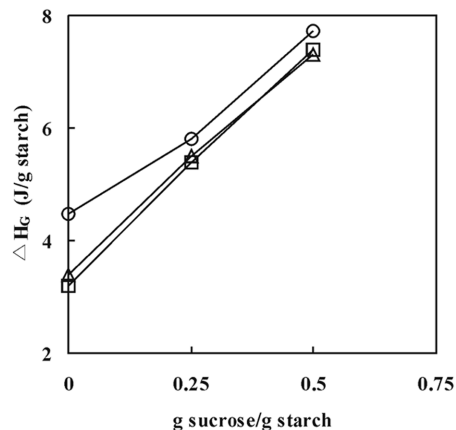
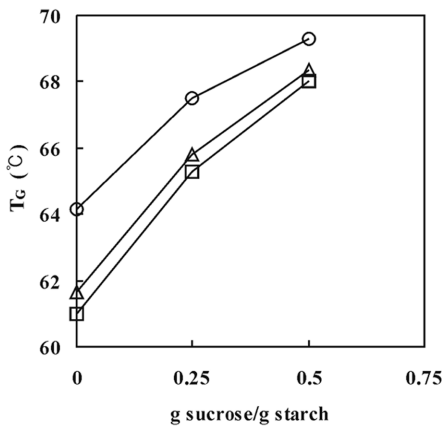


Fig. 4. Effect of sucrose and gluten on gelatinization peak temperature (T_G) and gelatinization enthalpy (ΔH_G) of wheat starch at 50% total water content(w/w) system.

○-○: samples without gluten, △-△: samples with the gluten ratio of 0.08 against wheat starch 1, □-□: samples with the gluten ratio of 0.12 against wheat starch 1.

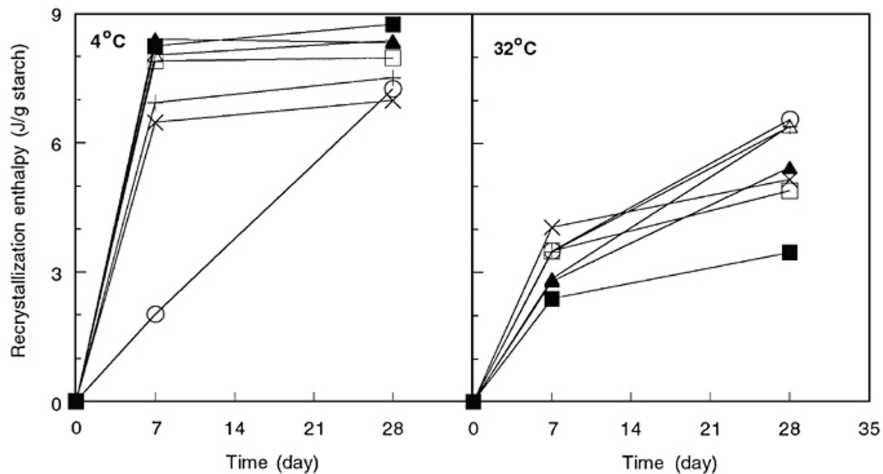


Fig. 5. Effect of sucrose and gluten on recrystallization enthalpy (ΔH_R) values of wheat starch at 50% total water content (w/w) system stored at 4°C and 32°C for 4 weeks.

○-○: starch only, △-△: starch: sucrose: gluten = 1 : 0.25 : 0.08, ▲-▲: starch: sucrose: gluten = 1 : 0.5 : 0.08, □-□: starch: sucrose: gluten = 1 : 0.25 : 0.12, ■-■: starch: sucrose: gluten = 1 : 0.5 : 0.12, ×-×: starch: sucrose = 1 : 0.25, +-+: starch: sucrose = 1 : 0.5.

과 electron spin resonance를 사용한 결과 sucrose가 밀전분 사슬의 유동성을 저해한다고 하였다. 또한 Slade와 Levine(24)은 전분의 호화과정에서 sugar는 sugar-water cosolvent로서 수분의 자유부피를 감소시키는 반가소화 효과를 보인다고 설명하고 있다. 글루텐과 sucrose가 첨가된 계에서 이러한 반가소화효과는 분자작용기 중 친수성을 가진 OH, O, N기를 전체분자량으로 나누어 물에 대한 친수성을 평가하였을 때 당류가 56%인 반면 글루텐은 25%로 당류보다 친수성이 낮아(15) 글루텐보다는 당류인 sucrose가 밀전분에 대해 물에 대한 친수성이 비슷하여 서로 경쟁함으로써 밀전분의 수분이용을 제한하여 밀전분의 용융온도와 용융엔탈피를 증가시킨다고 할 수 있다.

글루텐을 포함한 시료들은 글루텐을 포함하지 않은 시료들보다 낮은 T_g 와 ΔH_g 값을 나타내었다. 글루텐은 밀전분보다 친수성이 낮아 sucrose의 경우처럼 밀전분의 수분이용에 영향을 미친다기보다는 호화과정 중 밀전분과 글루텐이 결합함에 따라 밀전분의 호화성질이 변화하여(25) 호화온도와 호화정도가 감소하는 것으로 생각된다.

밀전분의 노화에 대한 sucrose와 글루텐의 영향

전체수분함량 50%에서 밀전분의 노화에 대한 글루텐과 sucrose의 영향을 측정하기 위해 호화된 시료를 4°C와 32°C의 저장온도에서 1주와 4주 저장하여 노화를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 저장온도 4°C에서 4주 저장한 밀전분의 노화정도는 밀전분-sucrose계와 밀전분-sucrose-글루텐계의 밀전분의 재결정화 정도가 전반적으로 sucrose와 글루텐이 첨가되지 않은 밀전분 시료보다 다소 컸으며 재결정화 되는 속도도 차이(ΔH_R 의 기울기)가 있었다. 즉, 밀전분-sucrose계와 밀전분-sucrose-글루텐계에서 밀전분이 재결정된 정도는 1주의 저장기간에서 대부분 완료된 반면 sucrose와 글루텐이 첨가되지 않은 밀전분계는 4주까지 계속 증가되는 경향을 나타내었다. 또한 밀전분-sucrose계와 밀전분-sucrose-글루텐계의 노화된 정도도 차이를 나타내었다. 저장온도 32°C에서는 저장기간 1주와 4주의 결과에서 시료들 간 재결정이 발생한 정도는 시료간 차이가 있었으나 재결정이 진행되는 경향은 저장온도 4°C와는 달리 sucrose와 글루텐이 첨가되지 않은 밀전분 시료와 밀전분-sucrose계와 밀전

분-sucrose-글루텐계 시료들 모두 1주의 저장기간에서 재결정 발생속도가 컸으며 4주의 저장기간까지 느린 속도이지만 계속적으로 재결정이 발생하였다. 저장기간 1주와 4주에서 밀전분-sucrose계와 밀전분-sucrose-글루텐계의 재결정화된 정도가 sucrose와 gluten이 첨가되지 않은 밀전분보다 노화된 정도가 낮았으며 밀전분 1에 대해 sucrose와 글루텐의 첨가비율이 가장 높았던 1 : 0.5 : 0.12의 밀전분-sucrose-글루텐계의 재결정화된 정도가 가장 적었다.

전분의 재결정화에 대한 당류의 영향에 대해서는 논란이 많은 실정이다. 당류에 의한 노화증가 측면에 대해서 Ward 등(26)은 수분함량 50%에서 밀전분의 아밀로펙틴과 sucrose를 1:1의 비율로 하여 23°C에서 저장하였을 때 노화 endotherm의 onset 온도(T_g)는 증가하였으나 노화 엔탈피에는 영향을 주지 않았다는 결과를 얻었으며 Wang과 Jane(2)은 20% 옥전분에 당류를 첨가하여 2°C에서 저장할 때 sucrose는 노화를 약간 억제하였으나 glucose는 약간, fructose는 다소 크게 노화를 증가시켰다고 보고하고 있으며, 더 초기 연구 대부분(2,27,28)은 당류에 의한 노화증가를 보고하고 있다. 이와는 반대 개념의 당류에 의한 노화억제 측면에 대해서 Slade와 Levine(4)은 밀전분과 당류와 수분을 1:1:1의 비율로 하여 25°C에서 8일간 저장하였을 때 sucrose의 노화억제효과를 설명하고 있으며 Kalichevsky 등(9)은 아밀로펙틴과 sucrose계에서 점도저하 및 수분의 구조변화에 의한 효과로 sucrose가 노화를 억제시켰다고 보고하였다. 이러한 상반된 보고들에 대해 Wang과 Jane(2)은 저장온도와 같은 저장조건의 차이로 설명하고 있다. 한편 밀전분에 글루텐이 첨가된 노화에 대해서 Erlander 등(29)은 빵의 crumb의 노화는 지방과 단백질의 결합물형성으로 억제되는데 포도당 단위의 C2와 C3위치의 OH기와 글루텐의 약 37%를 차지하는 glutamine의 amide기가 chelation 유형으로 결합함에 따라 chain의 helical 구조가 파괴되어 노화를 억제시킨다고 보고하고 있으며 Bechtel과 Meisner(30)는 수분함량 14%에서 글루텐을 10.8%에서 17.2%까지 변화시켜 전분과 글루텐으로 빵을 제조하였을 때 초기 3일 까지 노화율은 같으나 글루텐증가에 따라 노화율이 감소하였다고 보고하였다. 이와는 달리 보다 최근의 보고(31,32)들은 빵의 loaf volume 증가와 전분에 대한 단순한 희석효과과

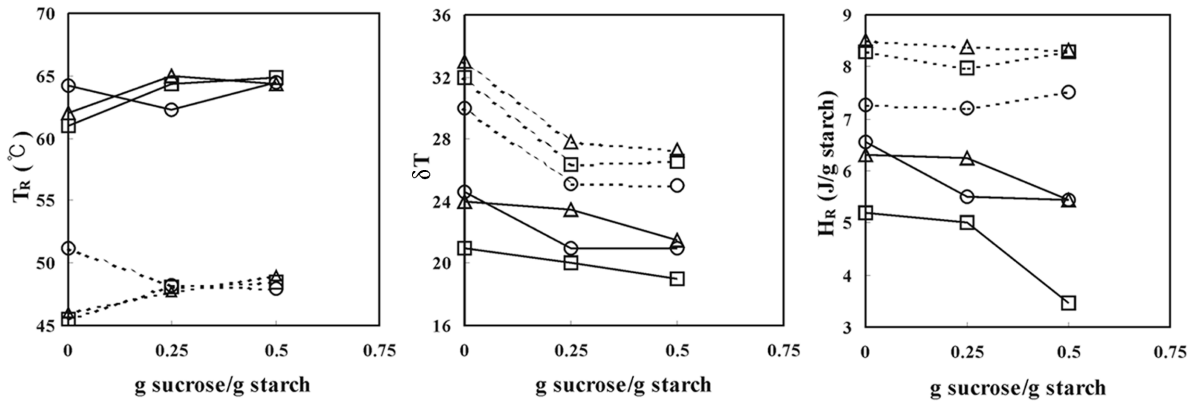


Fig. 6. Effect of sucrose, gluten, and storage temperature (4°C (- - -), 32°C (—)) for peak temperature (T_R), peak width (δT), and recrystallization enthalpy (ΔH_R) on retrogradative endotherm of wheat starch at 50% total water content (w/w) system.
 ○-○: samples without gluten, △-△: samples with the gluten ratio of 0.08 against wheat starch 1, □-□: samples with the gluten ratio of 0.12 against wheat starch 1.

고 하였다.

전분의 노화(재결정)에 대한 일관성 있는 해석을 얻기 위하여 Zeleznak과 Hosoney(33)는 폴리머 결정원리의 관점에서 시차열량계를 사용하여 수분을 50% 포함하는 전분겔의 재결정화를 증가시키기 위해 4°C에서 1일 저장한 후 4, 12, 25, 40°C에서 저장한 결과, 12와 25°C에서 저장한 결과가 4°C와 40°C에서 저장한 시료보다 더 높은 노화 엔탈피값을 얻은 결과를 얻었으며 이러한 현상은 4°C에서 결정의 핵형성을 높게하고 12와 25°C에서 핵성장율을 높게 하였기 때문인 것으로 설명하고 있다. 즉, 결정생성 정도의 전체율은 임계핵이 형성되는 단계(nucleation)와 핵이 성장하는 단계(propagation)에 의존한다는 폴리머 결정원리의 관점(6)을 전분에 대해 적용하여 해석하고자 하였으나 노화의 결과에서 임계핵 형성단계와 핵성장단계를 정확하게 구별하지 못하였다. 그러나 DSC로 노화 endotherm을 측정할 때 저장온도가 높아짐에 따라 노화 endotherm의 peak 온도가 증가한다고 보고하였다. 유리전이온도(T_g)에 가까운 낮은 저장온도에서 임계핵이 많이 형성되며 호화온도에 가까운 높은 저장온도에서 핵이 최대 성장한다는 폴리머 결정원리의 관점은 DSC의 노화 endotherm에서 낮은 저장온도(4°C)에서 노화 endotherm의 peak 폭(δT)이 커지고 높은 저장온도(32°C)에서 노화 endotherm의 peak 폭이 좁아지고 peak 온도(T_R)가 높아진다는 사실과 밀접한 연관이 있음을 이미 보고(13)한 바 있다. 즉 폴리머 결정원리의 임계핵이 형성되는 단계는 전분의 노화 endotherm의 peak 폭으로 전환될 수 있으며 핵이 성장하는 단계는 노화 endotherm의 peak 온도로 전환하여 해석할 수 있다.

이러한 관점에서 저장온도 4°C와 32°C에서 밀전분의 재결정화가 충분히 진행된 기간으로 판단된 저장기간 4주(Fig. 5)에서 밀전분-sucrose-글루텐계와 밀전분-sucrose계 및 sucrose와 글루텐이 포함되지 않은 밀전분의 노화 endotherm의 peak 온도(핵성장율, T_R)와 peak 폭(핵형성율, δT) 및 노화 엔탈피값(ΔH_R)을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 폴리머의 유리전이온도(T_g)에 가까운 저장온도 4°C(- - -)는 임계핵 형성율이 높고 폴리머의 용융온도에 가까운 저장온도 32°C(—)는 핵성장율이 높은 결과인 폴리머 결정원리를 T_R 과 δT 가 잘 보여주고 있음을 알 수 있다. 폴리머 결정원리(6)의 관점에서 임계핵의 형성이 적으면 핵성장속도가 높아도 초기 노화진행 후 더 이상의 노화는 일어나지 않을 것이다. 저장온도 32°C에서 노화의 정도(노화엔탈피

값)가 낮았던 1 : 0.5 : 0.12의 밀전분-sucrose-글루텐계는 다른 시료들과 비교할 때 노화 endotherm의 peak의 폭이 좁고 peak 온도가 유사하여 임계핵 형성속도(δT)가 낮고 핵성장속도(T_R)가 유사한 온도범위에 있어서 다른 시료들보다 노화가 억제된 것으로 판단된다.

저장 중 수분손실이 없는 조건에서 전분의 재결정을 억제하기 위해서는 결정의 동기가 되는 임계핵을 발생시키지 않거나 최소화하면 된다. 즉 T_g 보다 낮은 저장온도범위이거나 T_g 보다 높은 저장온도범위지만 임계핵 형성속도가 낮고 결정성장속도가 큰 온도범위에 있으면 상대적으로 노화가 감소될 것이다. 전분질식품에서 필수적으로 첨가되는 당류 등의 첨가물은 전분의 T_g 와 T_g , ΔH_g 를 변화시키므로 분자량이 높은 첨가물로 전분의 T_g 를 높여 저장온도가 T_g 이하 온도가 되도록 조절하거나 저분자량의 당류 등으로 임계핵생성 속도가 낮고 결정생성속도가 큰 온도범위에 있도록 전분의 T_g 를 낮추어 최대한 임계핵을 발생시키지 않는 조건을 만들어야 할 것이다. 따라서 저장안정성을 목적으로하는 전분, 단백질, 지방, 당류, 수분 등이 포함된 복잡한 다성분계 식품을 설계하고자 할 때에는 목적으로 하는 저장온도에서 첨가물에 의한 조정으로 T_g 를 저장온도보다 높이거나 T_g 를 보다 낮추어 임계핵 형성속도를 낮추고 핵성장속도는 증가시키는 T_g 의 조절이 필수적이라 할 수 있다.

요 약

전분, 단백질, 지방, 당류 등의 복잡한 다성분계로 구성된 전분질식품의 노화를 억제하기 위한 기초자료를 얻기 위해 전체 수분함량 50%의 동일한 조건에서 밀전분과 sucrose와 글루텐을 모델계로 하여 전분의 유리전이와 호화 및 노화현상을 연구하였다. Sucrose나 글루텐은 밀전분에 대한 첨가비율이 증가함에 따라 밀전분의 유리전이온도(T_g)를 감소시켰으며 sucrose는 밀전분의 호화온도(T_c)와 호화엔탈피값(ΔH_c)을 증가시켰다. 글루텐을 포함한 시료들은 글루텐을 포함하지 않은 시료들보다 낮은 T_c 와 ΔH_c 값을 나타내었다. 저장온도 4°C에서 4주간 저장한 밀전분계 시료들 중 sucrose와 글루텐을 포함하지 않은 밀전분계는 4주의 저장기간 동안 재결정이 계속된 반면 밀전분-sucrose계와 밀전분-sucrose-글루텐계는 1주의 저장기간에 거의 재결정이 완료되었다. 저장온도 32°C에서 모든 전분계 시료들은 저장기간 1주의 저장기간에서 재결정 발생속도가 컸으며

4주의 저장기간까지 느린 속도이지만 계속적으로 재결정이 발생하였으며 밀전분에 대해 sucrose와 글루텐의 첨가비가 가장 높았던 1:0.5:0.12의 밀전분-sucrose-글루텐계의 노화된 정도가 가장 적었다. DSC로 측정된 노화의 결과들은 폴리머재결정원리에서의 결정의 핵형성율과 핵성장율이 노화 endotherm의 peak 폭(δT)과 peak 온도(T_R)로 전환된다는 실험적 결과로부터 노화에 대한 해석이 가능하였다.

문 헌

- Noel TR, Ring SG, Whittam MA. Glass transitions in low-moisture foods. *Trends Food Sci. Technol.* 1: 62-67 (1990)
- Wang YJ, Jane J. Correlation between glass transition temperature and starch. *Cereal Chem.* 71: 527-531 (1994)
- To EC, Flink JM, 'Collapse', a structural transition in freeze-dried carbohydrates. I-III. *J. Food Technol.* 13: 551-594 (1978)
- Slade L, Levine H. Recent advances in starch retrogradation. In: *Industrial Polysaccharides*. Stivala SS, Cresenzi V, Dea ICM. (ed). Gordon and Breach Science, New York, NY, USA (1987)
- Slade L, Levine H. Structural stability of intermediate moisture foods-a new understanding? pp. 115-147. In: *Food Structure, Its Creation and Evaluation*. Blanshard JMV, Mitchell JR (ed). Butterworths, London, UK (1988)
- Morris VJ. Starch gelation and retrogradation. *Trends Food Sci. Technol.* 1: 2-6 (1990)
- Kalichevsky MT, Jaroszkiewicz EM, Ablett S, Blanshard JMV, Lillford PJ. The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR. *Carbohydr. Polym.* 18: 77-88 (1992)
- Kalichevsky MT, Blanshard JMV. A study of the effect of water on the glass transition of 1:1 mixtures of amylopectin, casein and gluten using DSC and DMTA. *Carbohydr. Polym.* 19: 271-278 (1992)
- Kalichevsky MT, Jaroszkiewicz EM, Blanshard JMV. A study of the glass transition of amylopectin-sugar mixture. *Polymer* 34: 346-358 (1993)
- Zelezna KJ, Hoseney RC. The glass transition in starch. *Cereal Chem.* 64: 121-124 (1987)
- Donovan JW. Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers* 18: 263-275 (1979)
- Biliaderis CG. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Technol.* 3: 98-109 (1992)
- Jang JK, Lee SH, Cho SC, Pyun YR. Effect of sucrose on glass transition, gelatinization and retrogradation of wheat starch. *Cereal Chem.* 78: 186-192 (2001)
- Kalichevsky MT, Jaroszkiewicz EM, Blanshard JMV. Glass transition of gluten 1: Gluten and gluten-sugar mixtures. *Int. J. Biol. Macromol.* 14: 257-266 (1992)
- Kalichevsky MT, Jaroszkiewicz EM, Blanshard JMV. Glass transition of gluten 2: Gluten and gluten-lipid mixtures. *Int. J. Biol. Macromol.* 14: 267-273 (1992)
- Slade L, Levine H. Non-equilibrium melting of native granular starch Part I. Temperature location of the glass transition associated with gelatinization of A-type cereal starches. *Carbohydr. Polym.* 8: 183-208 (1988)
- Hatley RHM, van den Berg C, Franks F. The unfrozen water content of maximally freeze concentrated carbohydrate solutions: validity of the methods used for its determination. *Cryo-Lett.* 12: 113-124 (1991)
- Jovanovich G, Zamponi RA, Lupano CE, Anon MC. Effect of water content on the formation and dissociation of the amylose-lipid complex in wheat flour. *J. Agric. Food Chem.* 40: 1789-1793 (1992)
- Zelezna KJ, Hoseney RC. The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chem.* 63: 407-411 (1986)
- Ferry JD. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA (1980)
- Evans ID, Haisman DR. The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. *Starch* 34: 224-231 (1982)
- Chinachoti P, Kim-Shin MS, Mari F, Lo L. Gelatinization of wheat starch in the presence of sucrose and sodium chloride: Correlation between gelatinization temperature and water mobility as determined by oxygen-17 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chem.* 68: 245-249 (1991)
- Johnson JM, Davis EA, Gorden J. Interaction of starch and sugar water measured by electron spin resonance and differential scanning calorimetry. *Cereal Chem.* 67: 286-291 (1990)
- Slade L, Levine H. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 30: 115-360 (1991)
- Eliasson AC, Tjerneld E. Adsorption of wheat proteins on wheat starch granules. *Cereal Chem.* 67: 366-372 (1990)
- Ward KEJ, Hoseney RC, Seib PA. Retrogradation of amylopectin from maize and wheat starches. *Cereal Chem.* 71: 150-155 (1994)
- Maxwell JL, Zobel HF. Model studies on cake staling. *Cereal Foods World* 23: 124-128 (1978)
- Chang SM, Lin LC. Retrogradation of rice starches studied by differential scanning calorimetry and influence of sugars, NaCl and lipids. *J. Food Sci.* 56: 564-566 (1991)
- Erlander SR, Erlander LG. Explanation of ionic sequences in various phenomena X: Protein carbohydrate interactions and the mechanism for the staling of bread. *Starch* 21: 305-313 (1969)
- Bechtel WG, Meisner DF. Staling studies of bread made with flour fractions. III. Effect of crumb moisture and tailings starch. *Cereal Chem.* 36: 176-184 (1959)
- Willhoft EMA. Bread staling, I. Experiment study II. Theoretical study. *J. Sci. Food Agric.* 22: 176-180 (1971)
- Kulp K, Ponte Jr. JG. Staling of white pan bread: Fundamental causes. *CRC Crit. Food Sci. Nutr.* 15: 1-48 (1981)
- Zelezna KJ, Hoseney RC. Characterization of starch from bread aged at different temperatures. *Starch* 39: 231-233 (1987)

(2004년 2월 5일 접수; 2004년 4월 2일 채택)