

페놀산 첨가 밀가루 압출성형물의 물리적 특성

고 봉 경[†]

계명대학교 식품영양학과

The Physical Properties of Wheat Flour Extrudates with Added Phenolic Acids

Bong-Kyung Koh[†]

Dept. of Foods and Nutrition, Keimyung University, Daegu, 704-701, Korea

Abstract

The effects of phenolic acids on the physical properties of wheat flour extrudate were investigated. Ferulic acid, fumaric acid, and *p*-coumaric acid were mixed with hard wheat flour, respectively, and extruded under a twin screw extruder. We found that by adding the phenolic acids, longitudinal expansion at the die increased, textural hardness decreased, and the water absorption capacity of the extrudate decreased. The results showed that the addition of phenolic acids produced a softer textured, more longitudinally puffed and hydrophobic extrudate compared to the control extrudate. Moreover, the addition of phenolic acids did not significantly affect the color of the extrudate: oxidative browning of the phenolic acids was not observed, due to inactivation of the browning enzymes under the hot temperature and reduced oxygen conditions of the extrusion process.

Key words : Phenolic acid, extrusion, wheat flour.

서 론

압출 성형은 식품 가공 과정에서 기계적 축 밀림과 고온의 열처리에 의하여 부여되는 에너지로 단시간에 재료의 조리를 가능하게 하고, 한편으로는 재료들의 화학적 물리적 변화로 인하여 제품에 특징적인 물성을 부여한다(Frame 1994). 밀가루를 압출 성형할 때 강한 전단력과 열에너지는 고분자 글루텐 단백질의 가교를 끊으며, 이로 인하여 생성된 sulfur free radicals 또는 peptide free radicals의 불규칙적인 결합으로 새로운 단백질 조직이 형성된다고 보고되었다(Burgess & Staneley 1976, Camire *et al* 1990, Camire 1991, Rebello & Schaich 1999, Schaich & Rebello 1999). Koh *et al*(1996)의 연구에 의하면 압출 성형된 밀가루 단백질의 용해도는 급격히 감소되나, 환원제를 첨가하여 단백질 결합을 환원시킬 경우 단백질의 용해도는 감소되지 않고 제품의 물리적 특성이 변하였다고 보고하였다.

페놀산은 현대 사회에서 두드러지게 나타나고 있는 대사성 질환을 일으키는 원인 가운데 하나인 유리 라디칼을 체내에서 제거하는 항산화 작용 화합물이다(Temple 2000). 곡류는 이러한 페놀성 항산화제의 공급원이지만 곡류의 눈과 외피

에 분포되어 있는 페놀산은 대부분 제분할 때 제거되어 제분 후에 남은 배유에는 소량의 페놀산만이 검출된다(Hatcher & Kruger 1997, Yu *et al* 2002, Adom & Liu 2002, Beta *et al* 2005, Li *et al* 2005, Moore *et al* 2005, Zhou *et al* 2005). 페놀산은 이러한 체내에서의 생리 활성 기능뿐만 아니라, 식품 가공 중에 일어나는 다양한 화학 반응으로 인하여 제품의 물리적 화학적 특성을 변화시키는 것으로 알려졌다. Ferulic acid, fumaric acid나 hydroquinone 등을 밀가루 반죽에 첨가하면 반죽의 안정성이 감소되고(Dahle & Murthy 1970, Weak *et al* 1977, Schroeder & Hosney 1978, Sidhu *et al* 1980, Danno & Hosney 1982, Kerr *et al* 1993, Koh & Hosney 1994), 빵의 부피가 감소되며(Koh 2007) 전분의 호화 특성에도 영향을 미친다고 한다(Beta & Corke 2004).

Ferulic acid, fumaric acid와 *p*-coumaric acid는 곡류에 함유된 대표적인 페놀산으로 제분할 때 대부분 제거되지만, 한편으로 과일, 채소, 약초 등 페놀산을 함유한 식품을 함께 첨가하면 페놀산 강화 효과를 얻을 수 있다. 그러나 이들 페놀산이 첨가된 곡류의 압출 성형 관련 연구(Koh 1996, Koh & Lim 2000)는 매우 적어서 본 연구에서는 이들 세 가지를 실험에 첨가하는 페놀산으로 선택하였다. 본 연구에서는 강력분에 페놀산을 첨가하여 압출 성형한 후 나타나는 제품의 물리적 특성 변화를 분석하여 앞으로 기능성 식품 소재로 페놀

[†] Corresponding author : Bong-Kyung Koh, Tel : +82-53-580-5876, Fax : +82-53-580-5885, E-mail : kohfood@kmu.ac.kr

산을 첨가할 때 이용할 수 있는 기초 재료로 사용하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

연구에 사용된 밀가루는 강력분(Mannell Milling Co., Fostoria, OH, USA)으로 단백질과 회분 함량이 각각 12.84%(N × 5.74)와 0.56%였으며, 수분 함량은 11.90%였다. Ferulic acid, *p*-coumaric acid와 fumaric acid는 Sigma-Aldrich(St.Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다.

2. 압출 성형

밀가루의 압출 성형은 laboratory scale corotating and intermeshing twin-screw extruder(MP19TC-25, APV Baker Inc., Grand Rapids, MI, USA)를 이용하여 Table 1의 조건으로 모든 시료에 대하여 동일하게 하였다. 압출 성형기의 스크루 배열은 low shear screw configuration에 따른 조합으로 하였고, 스크루 직경은 19.0 mm며 길이와 직경의 비(L/D)는 25:1이었다. 밀가루에 ferulic acid, *p*-coumaric acid 그리고 fumaric acid를 각각 250 ppm, 500 ppm, 그리고 1,000 ppm 첨가하여 믹서기(N50, Hobart, Northyork, ON, Canada)에서 15분간 혼합한 후에 압출 성형기에 부착된 시료 투입기(volumetric feeder, K2M-20; K-Tron Corp., Pitman, NJ, USA)에 40 g/min속도로 시료를 투입하였다. 페놀산이 밀가루의 물성에 미치는 활성은 각각 다르므로 연구에 첨가된 각 페놀산은 mixograph를 이용한 예비 실험을 통해 최적 반죽 시간 이후에 급격한 반죽의 물성 약화를 나타내는 양(ferulic acid: 250 ppm, *p*-coumaric acid: 500 ppm, fumaric acid: 1,000 ppm)을 측정

Table 1. Extrusion process conditions

Raw material MC(%)	11.9
Process MC(%)	30
Feed rate(g/min)	40
Screw speed(rpm)	250
Zone 1 temp.(°C)	40
Zone 2 temp.(°C)	60
Zone 3 temp.(°C)	80
Zone 4 temp.(°C)	110
Die temp.(°C)	125
Die pressure(psi)	380

MC: moisture content(% , dry basis).

하여, 각 페놀산의 첨가량을 다르게 결정하였다. 수분 공급은 feeding zone의 입구에 연결된 첫 번째 extruder zone에 metering pump를 연결하여 일정한 속도로 공급되었으며 extruder의 압력과 온도는 최적의 팽창과 조직감을 형성하면서 첨가된 페놀산의 활성을 최대한 유지하기 위하여 각 페놀산의 용점을 넘지 않는 온도에서 결정되었다. Screw speed는 250 rpm이며 총 수분 함량은 30%로 균일하게 하였다. Die에서의 온도는 125°C로 일정하게 유지하였고 각 존에서의 온도는 40, 60, 80, 110°C로 모든 시료에 대하여 동일하게 유지하였다. Extrudates는 가공 즉시 건조 오븐(Forced air oven, Blue M electric, Blue island, IL, USA)에 넣어 50°C에서 3시간 동안 건조하였다. 건조 시료는 밀폐한 용기에 넣어 -20°C 냉동 보관한 후 사용하였다.

3. 팽화 측정

압출 성형에 따른 시료의 팽화 정도는 extrudate 종단면의 지름(cross-sectional expansion)과 die에서 자른 extrudate 길이(longitudinal expansion)로 표시하였다. Die에서 시출되는 extrudate를 매 10초 간격으로 예리한 칼로 잘라서 시료를 얻은 후 그 길이를 측정하고 vernier caliper(Digimatic caliper, Mitutoyo Co. Kawasaki, Japan)를 사용하여 종단면의 직경을 측정하였다. 20개 이상의 extrudate에 대하여 측정하여 평균을 표시하였다.

4. Extrudate의 굳기 측정

Extrudate의 굳기는 Texture analyzer(Texture Technologies Corp., Scarsdale, NY, USA)에 three point bend rig(TA-92)를 장착하여 Table 2의 조건으로 측정하였다. Extrudate 길이(50 mm)의 중앙 부분을 측정 장치에 놓고 중앙부분이 부러지는 힘(peak breaking force, g)을 측정하여 extrudate의 굳기 정도로 하였다.

5. 수분 흡습도(Water Absorption Capacity, WAC)

시료의 수분 흡습도는 AACC method 56-30(AACC 1995)

Table 2. Operation conditions of texture analyzer to measure the hardness of wheat flour extrudates

Mode	Measure force in compression
Pre test speed(mm/sec)	2.5
Test speed(mm/sec)	2.0
Post test speed(mm/sec)	10.0
Automatic trigger force(g)	20
Distance(mm)	15

에 따라서 측정하였다. 분쇄(60 mesh)된 시료 5 g을 50 mL 원심분리 튜브에 증류수(10 mL)와 혼합하고 10분간 교반한 후에 원심분리(2,000 ×g, 10 min)한 후 상등액을 제거하고 무게를 측정하였다.

6. 통계 처리

실험 결과는 SAS(Statistical Analysis System version 8.2) (SAS Institute 1990)을 이용하여 평균과 표준편차를 구하였고, 페놀산 첨가에 따른 시료간 차이의 유의도 분석은 Generalized Linear Model(GLM)를 이용하여 통계 분석하였다.

결과 및 고찰

페놀산의 첨가가 밀가루 extrudate의 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ferulic acid, fumaric acid 그리고 p-coumaric acid를 첨가하여 압출 성형한 제품의 팽화를 측정하였다. Table 3에 나타나는 바와 같이 페놀산의 첨가에 따라서 extrudate의 종단면의 직경에는 유의적 변화가 없었으나, 길이는 유의적($p < 0.01$)으로 증가하여 압출 성형 동안 횡적 팽창이 있었음을 알 수 있었다. Hydroquinone이나 cysteine같은 환원성 물질을 첨가한 다른 연구(Koh 1996)에서는 extrudate 종단면의 팽화가 있었다고 보고되었는데, 종단과 횡단 팽화의 차이는 압출 성형의 공정 차이에 따른 것으로 생각된다. 이와 같이 팽화의 정도나 특성에는 차이가 있지만, 결과적으로 환원성 물질의 첨가가 팽화를 촉진하는 것으로 생각된다.

페놀산의 첨가에 따른 extrudate 굳기의 변화를 Texture analyzer를 이용하여 측정한 결과 Table 4에서와 같이 extrudate의 단단한 정도는 페놀산을 첨가함에 따라서 유의적($p < 0.001$)으로 감소하였다. 특히 coumaric acid를 첨가한 제품의 경도가 가장 감소하였다. 이러한 경도의 감소는 다른 연구(Koh & Lim 2000)에서도 확인되었는데, 페놀산의 환원 효과

Table 3. Expansion of wheat flour extrudates with and without phenolic acids

	Length(mm/sec)	Diameter(mm)
Control	28.32±6.76	22.77±0.06
Flour+FEA	30.84±0.84	22.72±0.06
Flour+CA	29.11±1.26	22.81±0.09
Flour+FUA	33.28±0.70	22.75±0.06
p-value	0.001	0.03

FEA: ferulic acid, CA: p-coumaric acid, FUA: fumaric acid. Values are means±standard deviation of 20 times trials.

Table 4. Textural characteristics of wheat flour extrudates with and without phenolic acids

	Break force(g)
Control	2,688.26±801.48
Flour+FEA	2,647.18±965.12
Flour+CA	2,083.74±505.21
Flour+FUA	2,566.09±318.19
p-value	<0.001

FEA: ferulic acid, CA: p-coumaric acid, FUA: fumaric acid. Values are means±standard deviation of 5 times trials.

로 인하여 압출 성형 중에 밀가루 단백질의 가교 결합의 형성이 감소함에 따라서 나타나는 현상으로 생각된다.

페놀산이 첨가된 시료들의 수분 흡습성은 첨가하지 않은 대조구에 비하여 유의적($p < 0.01$)으로 흡습성이 감소되었다 (Table 5). 이러한 결과는 밀가루에 비하여 밀가루 압출 성형물은 수분 흡습성이 증가하지만, 환원제인 hydroquinone을 첨가하여 압출 성형하면 extrudate의 수분 흡습도가 감소한다는 연구 결과(Koh & Lim 2000)와 일치하는데, 이러한 수분 흡습도의 감소는 hydroquinone의 환원작용으로 인하여 글루텐 단백질의 수소결합이 줄고 gluten의 친수성 부분이 줄어들기 때문이라고 하였다.

페놀산을 첨가한 extrudate의 백색도(L)와 적색도(a) 및 황색도(b) 값은 Table 6과 같다. 페놀산 첨가에 따라 시료의 색도 변화는 통계적으로 유의적($p < 0.01$) 차이가 없었다. 페놀산은 공기 중의 산소와 반응하여 산화적 갈변을 일으키는 기질물질(Kim 1995)이지만, Table 6과 같이 색의 변화가 적은 결과는 압출 성형 공정상의 높은 열처리에 따른 갈변 효소의 불활성화에 따라서 산화적 갈변 반응이 활성화 되지 못한 것이 일차적 원인으로 생각된다. 또한 공정 중 시료가 산소와

Table 5. Water absorption capacity(WAC) of wheat flour extrudates with and without phenolic acid

	WAC(mL/g)
Control	4.07±0.12
Flour+FEA	3.10±0.41
Flour+CA	3.78±0.78
Flour+FUA	3.89±0.27
p-value	0.002

FEA: ferulic acid, CA: p-coumaric acid, FUA: fumaric acid. Values are means±standard deviation of 5 times trials.

Table 6. Color difference of wheat extrudates with and without phenolic acids

	L	a	b
Control	82.36±0.38	1.87±0.27	16.65±0.79
Flour+FEA	82.62±1.08	1.87±0.26	16.33±0.96
Flour+CA	82.81±0.38	1.90±0.17	16.34±0.94
Flour+FUA	84.58±1.61	1.61±0.37	16.11±1.71
p-value	0.02	0.06	0.08

FEA: ferulic acid, CA: *p*-coumaric acid, FUA: fumaric acid.
Values are means±standard deviation of 5 times trials.

접촉하는 것이 용이하지 않으므로 산화적 갈변이 진행하지 않은 것으로 생각된다.

요약 및 결론

항산화성이 있는 페놀산을 가공식품의 건강 기능성 증대를 위해 첨가하였을 때 나타나는 제품의 물리적 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 밀가루 재료의 압출 성형을 모델로 연구하였다. 페놀산을 첨가한 밀가루 extrudate는 페놀산을 첨가하지 않은 대조구에 비하여 횡단 팽창이 증가하였으며, 시료의 단단한 정도는 감소하여 대조구에 비하여 부드러운 조직감을 나타내었고 수분 흡습도가 감소되었다. 이러한 결과는 페놀산의 환원성에 의한 글루텐 가교 결합이 감소함으로써 extrudate의 물성이 부드러워지고 팽화가 증가되는 것으로 생각되며, 흡습도가 감소되는 것은 페놀산의 환원 반응에 의한 시료의 친수성 부분의 감소로 인한 결과로 생각된다. 이러한 결과는 글루텐 단백질을 hydroquinone으로 압출 성형한 결과(Koh & Lim 2000)나 환원성 물질인 cysteine을 첨가한 밀가루 extrudate 연구(Koh *et al* 1996)에서도 확인되고 있다. 페놀산 첨가 시 extrudate 색의 변화가 없었는데 이는 공정상의 높은 열처리에 따른 갈변 촉진 효소의 불활성화와 공정 중에 시료가 산소와 접하지 않으므로 인하여 산화적 갈변 반응이 일어나지 않은 것으로 생각된다. 세 가지 페놀산의 종류에 따른 정도의 차이는 있으나 extrudate에 미치는 영향은 종류와 관계없이 같은 경향으로 나타났다. 이러한 물리적 특성의 결과는 extruder 내에서 공정 중에 발생하는 밀가루의 단백질 성분과 페놀산의 화학적 반응의 결과로 생각된다.

문헌

AACC (1995) AACC Approved Methods 56-30 10th ed. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA.

- Adom KK, Liu RH (2002) Antioxidant activity of grains. *J Agric Food Chem* 50/: 6182-6187.
- Beta T, Corke H (2004) Effect of ferulic acid and catechin on sorghum and maize pasting properties. *Cereal Chem* 81: 418-422.
- Beta T, Nam S, Dexter JE, Sapirsteini HD (2005) Phenolic content and antioxidant activity of pearled wheat and roller-milled fractions. *Cereal Chem* 82: 390-393.
- Burgess LD, Stanley DW (1976) A possible mechanism for thermal texturization of soy protein. *J Inst Can Sci Technol Aliment* 9: 228-231.
- Camire ME, Camire A, Krumhar K (1990) Chemical and nutritional changes in foods during extrusion. *Crit Rev Food Sci Nutr* 29: 35-57.
- Camire ME (1991) Protein functionality modification by extrusion cooking. *J Am Oil Chem Soc* 68: 200-205.
- Dahle LK, Murthy PR (1970) Some effects of antioxidants in dough systems. *Cereal Chem* 47: 296-302.
- Danno G, Hosney RC (1982) Effects of dough mixing and rheologically active compounds on relative viscosity of wheat proteins. *Cereal Chem* 59: 196-198.
- Frame ND (1994) The technology of extrusion cooking. Blackie academic & professional, England. pp 100-113.
- Hatcher DW, Kruger JE (1997) Simple phenolic acids in flours prepared from Canadian wheat: relationship to ash content, color, and polyphenol oxidase activity. *Cereal Chem* 74: 337-343.
- Kerr C, Hosney RC, Faubion JM (1993) Mixograph studies. VI. Combined effects of charge (pH), activated double-bond compounds, and antioxidants on dough mixing properties. *Cereal Chem* 70: 633-636.
- Kim DH (1995) Food chemistry. Tamgu-dang, Korea. pp 421-425.
- Koh BK, Hosney RC (1994) Methoxyhydroquinone in wheat flour. *Cereal Chem* 71: 311-314.
- Koh BK, Karwee MV, Schaich KM (1996) Effects of cysteine on the free radical production and protein modification in extruded wheat flour. *Cereal Chem* 73: 115-122.
- Koh BK (1996) Effects of reducing agents on textural changes and protein modification in extruded wheat gluten. *J East Asian Soc Dietary Life* 6: 213-219.
- Koh BK, Lim ST (2000) Effects of hydroquinone on wheat extrusion. *Food Sci Biotechnol* 9: 341-345.
- Koh BK (2007) Effect of fumaric acid on the baking pro-

- erties of wheat flour. *J Living Science Research* 33: 45-52.
- Li W, Shan F, Sun S, Corke H, Beta T (2005) Free radical scavenging properties and phenolic content of Chinese black-grained wheat. *J Agric Food Chem* 53: 8533-8536.
- Moore J, Hao Z, Zhou K, Luther M, Costa J, Yu L (2005) Carotenoid, tocopherol, phenolic acid, and antioxidant properties of Maryland-grown soft wheat. *J Agric Food Chem* 53: 6649-6657.
- Rebello CA, Schaich KM (1999) Extrusion chemistry of wheat flour proteins: II. Sulfhydryl-disulfide content and protein structural changes. *Cereal Chem* 76: 756-763.
- SAS Institute, Inc. (1990) SAS User's Guide. Statistical Analysis System Institute, Cary, NC, USA.
- Schaich KM, Rebello CA (1999) Extrusion chemistry of wheat flour proteins: I. Free radical formation. *Cereal Chem* 76: 748-755.
- Schroeder LF, Hosney RC (1978) Mixograph studies II. Effect of activated double-bond compounds on dough-mixing properties. *Cereal Chem* 55: 348-359.
- Sidhu JS, Nordin P, Hosney RC (1980) Mixograph Studies. III. Reaction of fumaric acid with gluten proteins during dough mixing. *Cereal Chem* 57: 159-163.
- Temple NJ (2000) Antioxidants and disease: more questions than answers. *Nutrition Research* 20: 449-459.
- Weak ED, Hosney RC, Seib PA, Biag M (1977) Mixograph studies. I. Effect of certain compounds on mixing properties. *Cereal Chem* 54: 794-802.
- Yu L, Haley S, Perret J, Harris M, Wilson J, Qian M (2002) Free radical scavenging properties of wheat extracts. *J Agric Food Chem* 50: 1619-1624.
- Zhou K, Yin JJ, Yu L (2005) Phenolic acid, tocopherol and carotenoid compositions, and antioxidant functions of hard red winter wheat bran. *J Agric Food Chem* 53: 3916-3922.
- (2007년 3월 6일 접수, 2007년 4월 17일 채택)