

쌀전분겔의 재결정화와 유리전이에 미치는 당류의 영향

천기철 · 김광중 · 김왕수 · 백무열 · 장영일* · 장규섭*
국방과학연구소, *충남대학교 식품공학과

Effect of Sugars on Recrystallization and Glass Transition of Rice starch Gels

K. C. Cheon, K. J. Kim, Y. S. Kim, M. Y. Baik, Y. I. Chang* and K. S. Chang*

Agency for Defense Development

*Department of Food Science and Technology, Chungnam National University

Abstract

Addition of 10% sugars (9 types; glucose, maltose, trehalose, maltotriose, isomaltose, isomaltotriose, panose, maltooligosaccharide or isomalto-oligosaccharide) decreased crystal melting enthalpy of starches, but increased crystal melting temperatures. Linear type sugars (maltose, trehalose and maltotriose) reduced more effectively the recrystallization degree of both waxy rice and non-waxy rice starch gels than isotype sugars during storage of 14 days at 4°C. Panose was effective in reducing the recrystallization degree of both waxy and non-waxy starches only for the initial storage periods, but not effective at the later storage periods. Maltooligosaccharide was more effective than isomaltooligosaccharide for the reduction of recrystallization degree. Among the sugars tested, only isomaltotriose increased the degree of retrogradation. Retrogradation time constant (1/k) for the non-waxy rice starch gels treated with sugars during 3 day storage was the highest maltose, followed by panose, trehalose, maltooligosaccharide, maltotriose, glucose, isomaltose, isomaltooligosaccharide, control and isomaltotriose in a decreasing order. And, the constant for the waxy rice starch gels was the highest maltotriose, followed by maltose, trehalose, panose, isomaltose, glucose, maltooligosaccharide, isomalto-oligosaccharide, control, isomaltotriose in a decreasing order. The Tg' of the freshly prepared waxy rice and non-waxy rice starch gels treated with sugars were slightly lower than control. However, the values of starch gels were slightly increased after storage of 7 days at 4°C.

Key words: rice starch, sugars, recrystallization, glass transition

서 론

전분입자는 아밀로오스(amylose)와 아밀로펙틴(am-
ylopectin)이 연속해서 무정형영역(amorphous region)
과 결정영역(crystalline region)으로 공존하는 부분적
결정 고분자(partially crystalline polymer)로 분류되며
(Biliaderis et al., 1992), 전분-물 계는 가열과정에서 열
역학적 2차전이(second order transition)인 유리전이
(glass transition)현상과 1차전이(first order transition)인
결정용해(crystal melting)현상이 일어난다(Slade와
Lavine, 1993). 유리전이란 유리상태에서 액체와 같은
고무질 상태로 상전이가 일어나는 현상으로, 유리전

이가 일어나는 온도를 유리전이온도(Tg, glass transition
temperature)라고 한다(Gudmundsson, 1994). Tg는 구
성성분의 분자량, 조성 및 가소제에 따라 다르게 나타
나는데, 전분질식품의 경우는 수분함량(Wg)이 증가함
에 따라 무정형영역의 가소화가 증가되어 Tg가 감소
되며, 최대로 가소화시킬 수 있는 수분의 양(Wg) 이
상에서는 얼음결정 생성으로 인한 상분리 현상으로
Tg'만을 얻을 수 있다. Tg'은 고수분 식품을 과냉각하
여 최대로 동결 농축시켰을 때 얼음결정 주위에 존재
하는 무정형 용질과 비동결 수분(unfrozen water)에 의
한 Tg이며, Tg 및 Tg'보다 낮은 온도범위인 유리상태
에서는 분자운동이 실질적으로 정지되어 있으나 고무
질로 전이되면 분자간의 공간 및 자유부피의 증가로
이동성(mobility)이 증가되어 여러 가지 물리화학적 변
화를 일으킨다(Arvanitoyannis와 Blanshard, 1993).

Corresponding author: Kyu-Seob Chang, Department Food
Science and Technology, Changnam National University, Tae-
jeon 305-764, Korea

전분의 가열과정중 또하나의 상전이 현상인 결정용해, 즉 호화는 W_g 이상의 수분함량에서 나타나며, 결정이 용해되어 무정형상태로 된 용융액은 냉각에 재결정 또는 규칙적으로 배열된 상태로 변하게 된다.

전분의 유리전이 및 재결정화 특성 변화를 이용한 노화억제 방법으로는 수분함량이나 저장온도의 조절 또는 유화제, 당, 염등의 첨가제를 사용하는 방법 등이 제안되고 있다. 당류는 주로 빵과 케익류의 품질개선을 위해 사용되고 있으며, 전분호화에 있어서 초기 결정용해온도를 증가시키고 재결정화를 억제시키므로써 노화를 지연시키는 것으로 보고되고 있지만 첨가하는 당의 종류, 농도 및 수분함량 차이에 의해 다르게 해석되고 있다(Hoover와 Senanayake, 1996). 당류에 의해 호화현상이 변화되는 원인을 구분하면, 당류가 수분과 결합하여 전분의 팽윤에 요구되는 수분의 양을 제한하거나(Chungcharoen과 Lund, 1986), 당류에 의한 용액의 A_w 감소와 전분입자의 무정형 영역을 안정화시키는 효과(Johnson *et al.*, 1990), 그리고 가소제인 물을 이용하는 과정에서 전분과 당류의 경합으로 인해 계의 자유부피가 변화되기 때문인 것으로 해석되고 있다(Savage와 Osman, 1978).

재결정화는 전분사슬의 유동성이 제한되는 효과에 의해 감소되는 것으로 보고되고 있는데, Biliaderis와 Prokbowich (1994)는 단당류의 물리화학적 특성, 즉 수화수(hydration number), 등엔트로피 압축분율(isoentropic partial molar compressibility), 회전상관계수(rotational correlation times) 및 상대유동성(relative mobility)에 따른 아밀로펙틴의 저장기간중 재결정화도를 비교한 결과, 위의 특성값들이 증가할 결정의 형성비율도 증가되나 수화수 이외에는 유의차가 크지 않았다고 보고하였다.

Miura *et al.* (1992), Katsuta *et al.* (1992)은 노화를 억제하는 당류의 구조적 특징은 수평으로 배열되어 있는 수산기 그룹의 수와 관계가 있고, 이 수산기 그룹의 수가 클수록 노화억제 효과가 높다고 하였다. 이와 같이 당류의 효과 및 기작에 대해서는 근래에 발표되는 많은 문헌들간에 상당한 논란이 되고 있다. 즉 당류가 전분젤내에서 전분 분자사슬의 재배열(rearrangement)이나 응집(aggregation)에 어떠한 메카니즘으로 작용하는가는 아직 명확하지 않다.

따라서 본 연구에서는, 동진덱살 및 신선참쌀로부터 전분을 분리하고, 열적 분석기기인 DSC (differential scanning calorimeter)를 이용하여 구조적 특성차이를 갖는 당류의 첨가시 전분젤의 호화, 재결정화, 유리전이 및 초기노화속도를 비교 분석하였다.

재료 및 방법

전분재료

시료로 사용한 덱살(동진벼)과 참쌀(신선벼)은 1995년 농촌진흥청에서 구입하였으며, 전분은 알칼리침지법(Wilson *et al.*, 1984)으로 분리한 후 100메쉬 체를 통과시켜 데시케이터에 보관하면서 시료로 사용하였다.

당류

당류중 glucose, maltose, maltotriose, trehalose, isomaltose, isomaltotriose, panose는 Sigma사 제품을 사용하였고, maltoligosaccharide와 isomaltoligosaccharide(삼양제넥스 주식회사 제품)는 구입하여 사용하였으며 oligosaccharide의 품명 및 주요 당조성은 Table 1과 같다.

시료제조

일정량의 쌀 전분을 40 μ L용 알루미늄 DSC (Mettler TA-4000 system, DSC-30) sample pan에 넣고, 제조한 당류용액을 microsyringe를 이용하여 과량 첨가한 후 이를 electronic balance 위에서 정해진 수분함량 60%, 당류 10% (w/w, dry basis)가 되도록 자연건조시킨 뒤 밀봉하고 실온에서 2시간 동안 보관하여 시료로 사용하였다. 이 때 시료의 총량은 10.4mg이 되도록 조정하였다.

결정용해특성 측정

전분현탁액과 전분젤의 초기 및 저장중 결정용해 특성은 110°C까지 10°C/min의 속도로 가열하였으며, 이때 나타난 DSC thermogram상에서 결정용해 개시온도(T_o), 최대 용해온도(T_p), 종결온도(T_c) 및 결정용해 엔탈피(ΔH : crystal melting enthalpy)를 구하였다.

유리전이온도의 측정

수분함량별 전분젤의 초기 및 저장중 유리전이온도(T_g)는 시료를 약 40°C/min의 속도로 -70°C까지 냉각

Table 1. Compositions of oligosaccharides

Product name	Sugar composition (%)			
	DP1	DP2	DP3	Others
Maltooligo saccharide	3.0	75.0	11.0	11.0
Iso maltooligo saccharide	36.0	27.6 ¹⁾	18.5 ²⁾	17.9

¹⁾Maltose 11.6%+Isomaltose 16.0%.

²⁾Maltotriose 2.3%+Pannose 13.1%+Isomaltotriose 3.1%.

시키고 2분간 정치시킨 후 50°C까지 10°C/min의 속도로 가열하여 나타난 DSC thermogram의 1차 도함수(DDSC)에서 구하였다. 모든 DSC 측정의 reference로는 밀봉된 빈 pan을 사용하였으며 2주일마다 indium을 사용하여 기기를 보정하였다.

재결정화도

전분질의 재결정화 정도는 일정기간 저장후 측정한 결정용해 엔탈피(ΔHt)를 각 시료의 호화시 결정용해 엔탈피(ΔHo)로 나눈 값(ΔHt/ΔHo)으로 판단하였다.

노화속도의 분석

전분질의 저장중 초기 재결정화 속도는 Avrami식을 이용하여 분석하였다(Labuza, 1982).

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

따라서

$$\log \left[-\ln \frac{E_L - E_{stt}}{E_L - E_0} \right] = \log k + n \log t \tag{2}$$

여기서 θ: t시간 후의 결정화되지 않은 확분

E₀: 전분질의 초기결정화도

E_t: t시간 후의 재결정화도

E_L: 최대 재결정화도

k: 반응속도상수 (time⁻¹)

n: Avrami 지수

결과 및 고찰

결정용해

Table 2는 멍쌀전분과 찹쌀전분에 여러 가지 당류를 첨가했을 때 결정용해 온도와 엔탈피의 변화이다. 첨가된 모든 당류는 전분의 결정용해온도를 지연시키고 결정용해 에너지를 감소시키는 효과가 있었으나, 분자량 또는 분자구조의 차이에 따른 경향은 없었다. 전분의 결정용해온도가 당류 첨가에 의해 상승된다는 관점은 전분사슬의 유동성 제한(Johnson *et al.*, 1990), 또는 당류 첨가에 의해 자유부피가 감소되는 반가소화 효과로 설명되고 있다(Levine과 Slade, 1995).

당류 첨가에 의한 결정용해에너지의 변화는 상반된 의견들이 대두되고 있는데, 당류가 수분에 용해되므로써 오히려 용매의 부피를 증가시키고 자유부피가 증가되어 결정용해 엔탈피가 작아진다는 주장(Huang

Table 2. Effects of various sugars on DSC characteristics of rice starch containing 60% moisture.

Type	Sugar*	Temperature, °C			Δ Ho (J/g)
		To	Tp	Tc	
Non-waxy	Control	63.3	72.3	84.6	5.65
	Glucose	63.5	73.7	87.9	5.60
	Maltose	64.3	73.5	88.5	5.25
	Trehalose	65.1	74.0	87.5	4.93
	Matotriose	64.6	73.8	88.6	5.80
	Isomaltose	66.3	74.3	87.4	5.15
	Isomaltotriose	65.9	74.3	87.4	4.60
	Panose	64.8	74.4	88.2	5.30
	Maltooligo sacch.	64.9	73.9	88.0	4.83
	Isomaltooligo sacch.	65.5	73.6	87.6	4.93
Waxy	Control	58.2	73.5	86.9	6.43
	Glucose	59.2	74.7	89.5	5.88
	Maltose	62.0	75.0	89.4	5.48
	Trehalose	61.4	74.4	89.5	5.60
	Matotriose	62.5	75.2	89.3	5.33
	Isomaltose	61.0	76.9	90.0	5.65
	Isomaltotriose	62.2	75.9	90.4	5.60
	Panose	61.7	75.5	89.9	5.63
	Maltooligo sacch.	61.3	74.3	89.7	5.23
	Isomaltooligo sacch.	61.8	75.6	90.0	4.95

*The treatment of each sugar was 10% (w/w) on a dry basis.

et al., 1994)과 당류의 사슬길이가 길어지면 전분사슬 간의 공간위치를 잘 확보하여 가교를 형성하므로써 전분사슬의 유연성이 감소하게 되고, 결정 용해를 위한 에너지가 더 많이 요구된다는 보고도 있다(Savage *et al.*, 1978). Chungcharoen 과 Lund (1986)는 충분한 수분이 있을 때, 즉 수분함량이 50%이상인 경우에는 수분과 당류가 cosolvent로 작용하여 결정용해 엔탈피가 낮아짐을 보고하였다.

재결정화

멍쌀 및 찹쌀전분에 직쇄구조를 갖는 당류를 첨가하여 제조한 전분젤을 4°C에 저장하면서 저장기간 별 재결정화도를 도사한 결과는 Fig. 1 및 2와 같다. 멍쌀전분젤에서 재결정화의 억제는 저장 1, 2일에서부터 효과가 나타나기는 하였으나 당 종류별로는 큰 차이가 없었다. 저장 7일 후의 억제효과는 maltose > maltotriose > trehalose > glucose 순이었는데, 특히 trehalose의 경우는 저장초기의 억제효과는 우수하나 7일 후 부터는 낮아졌다.

찹쌀전분젤의 경우 저장초기에는 glucose를 제외하고 거의 유사한 억제효과를 보였으나 저장 7일 이후부터는 maltotriose > maltose > trehalose > 대조구 순으로 멍쌀전분과는 다른 억제 효과가 나타났다. 이러한 결

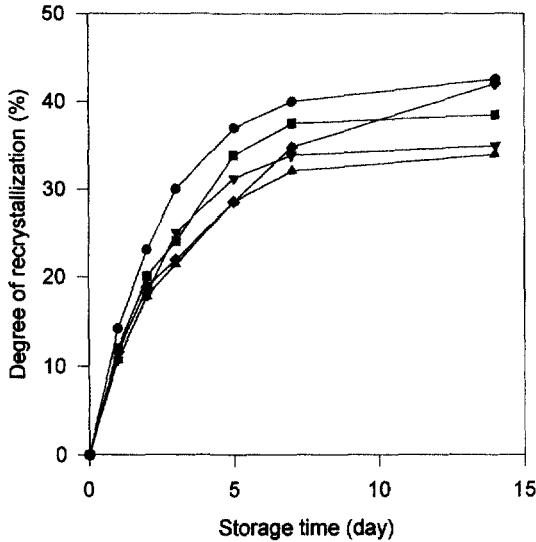


Fig. 1. Degree of recrystallization for non-waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w) linear type sugars on a dry weight basis during storage at 4°C. ●—●: Control, ■—■: Glucose, ▲—▲: Maltose, ▼—▼: Maltotriose, ◆—◆: Trehalose.

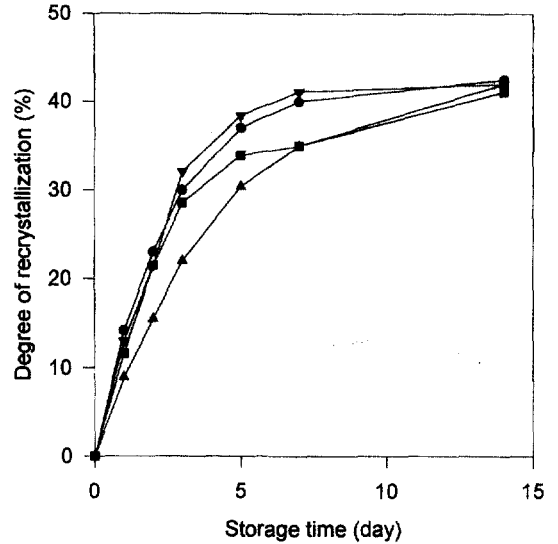


Fig. 3. Degree of recrystallization for non-waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w, dry basis) isotype sugars during storage at 4°C. ●—●: Control, ■—■: Isomaltose, ▲—▲: Panose, ▼—▼: Isol-maltotriose.

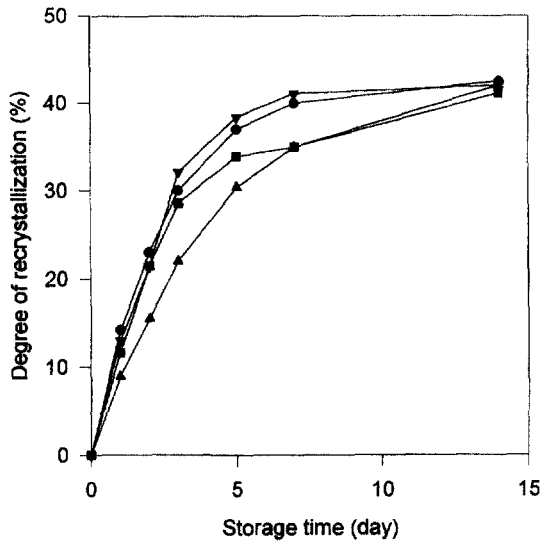


Fig. 2. Degree of recrystallization for waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w) linear type sugars on a dry weight basis during storage at 4°C. ●—●: Control, ■—■: Glucose, ▲—▲: Maltose, ▼—▼: Maltotriose, ◆—◆: Trehalose.

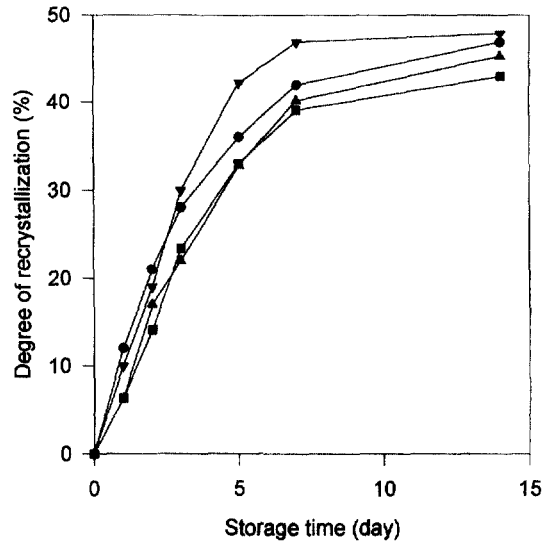


Fig. 4. Degree of recrystallization for waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w, dry basis) isotype sugars during storage at 4°C. ●—●: Control, ■—■: Isomaltose, ▲—▲: Panose, ▼—▼: Isol-maltotriose.

과는 waxy maize 전분에 당류의 첨가효과를 보고한 Biliaderis와 Prokbowich (1994)의 결과와 일치하는 것으로 그 기작은 전분과 당의 가교 형성에 의해 재결정화 과정에서 전분사슬의 유동성이 감소되기 때문인 것

으로 해석되고 있다.

Fig. 3과 4는 분지구조인 당류를 멍쌀전분과 찰쌀전분에 첨가하여 제조한 전분겔의 재결정화도를 나타낸 것이다. 멍쌀전분의 경우 저장 5일까지 panose의 첨가

에 의한 결정억제 효과가 뛰어났으나 저장 7일에는 isomaltose와 거의 동일하였다. Isomaltotriose는 저장 1일에만 효과가 있을 뿐 저장 3일 이후부터는 오히려 대조구보다 재결정화를 촉진하였는데, 유사한 결과를 보고한 사례들(Biliaderis와 Prokbowich, 1994), (Katsuta et al., 1992)이 있지만 그 원인은 분명하게 밝혀져 있지 않다. 그러나 저장 14일 후에는 당류별 차이가 없이 대조구 값과 유사하였다. Fig. 4의 찹쌀전분겔에 있어서도 panose와 isomaltose는 서로 비슷한 억제효과를 보였으나 isomaltotriose를 첨가했을 때는 저장 3일부터 오히려 대조구에 비해 재결정화도가 증가하는 현상을 보였다. 두 전분을 비교했을 때 panose 및 isomaltose 첨가효과는 찹쌀전분겔에서 보다 우수하였으며, 7일, 14일 저장구에서 두드러졌다.

Fig. 5와 6은 직쇄 올리고당과 분지올리고당을 첨가했을 때의 효과를 비교한 것이다. 멥쌀전분겔의 경우 저장 7일까지 maltooligo당의 재결정화 억제 능력이 우수하였는데, 이는 주로 maltose (75%)에 의해 좌우되는 것으로 판단된다. 그러나 maltooligo당을 첨가했을 때의 효과는 maltose, maltotriose를 단독으로 첨가했을 때보다는 낮게 나타났다. Isomaltooligo당을 첨가한 경우에는 뚜렷한 억제효과를 보이지 않고 있는데, 이는 결정억제에 큰 효과가 없는 glucose함량(36%)과 isomaltose, isomaltotriose 등이 있어 panose나 maoto-

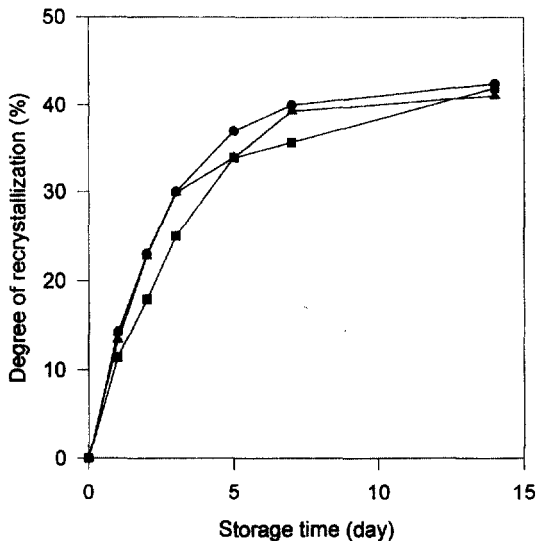


Fig. 5. Degree of recrystallization for non-waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w, dry basis) oligosaccharides during storage at 4°C. ●—●: Control, ▲—▲: Isomaltose, oligosaccharide, ■—■: maltooligosaccharide.

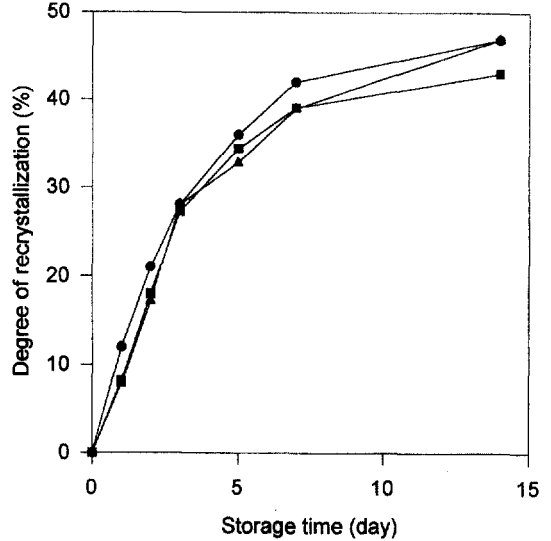


Fig. 6. Degree of recrystallization for waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w, dry basis) oligosaccharides during storage at 4°C. ●—●: Control, ■—■: maltoligosaccharide, ▲—▲: Isomaltoligosaccharide.

triose에 의한 억제효과를 상쇄하는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 저장기간이 14일이 되었을 때 두 당류간의 차이는 거의 없었다. 찹쌀전분에 첨가한 전분겔에서는 저장 7일까지 두 올리고당에 의한 차이가 크게 나타나지 않았으나 저장 14일에는 maltooligo당의 효과가 보다 우수하였다.

Fig. 7 및 8은 저장기간 동안 형성된 재결정의 용해 에너지를 비교한 것이다. Fig. 7의 멥쌀전분겔에서 저장 1일 후에는 대조구가 0.80 J/g이었고, panose를 첨가한 경우에 가장 우수한 재결정화 억제효과를 나타내며, isomaltotriose와 isooligo당은 대조구와 유사한 0.70~0.75 J/g 범위의 값을 나타내었다. 저장기간이 3일 경과된 후에는 대조구가 1.59 J/g인데 비해 maltose, trehalose 및 panose를 첨가한 겔은 모두 1.20 J/g 내외로 낮게 나타났으나, isomaltotriose 및 isooligo당을 첨가한 경우 대조구에 비해 결정형성이 약간 촉진되었다. 7일 저장후에는 maltose에 의한 재결정화 억제효과가 가장 좋았고, maltotriose, trehalose, isomaltose, panose는 모두 1.90J/g 수준으로 비슷한 억제효과를 보였다. 이때 대조구는 2.19 J/g으로 저장 1일 보다 2.7배, 3일과 비교했을 때는 1.4배 증가한 값이었다. Fig. 8의 찹쌀전분겔에서 저장 1일 후의 대조구값은 멥쌀전분보다 다소 낮은 0.77 J/g이었고, 재결정화 억제효과는 glucose와 isomaltotriose를 제외하고는 모두 비슷하게 나타났으며, 이때의 엔탈피값의 범위는 0.40~

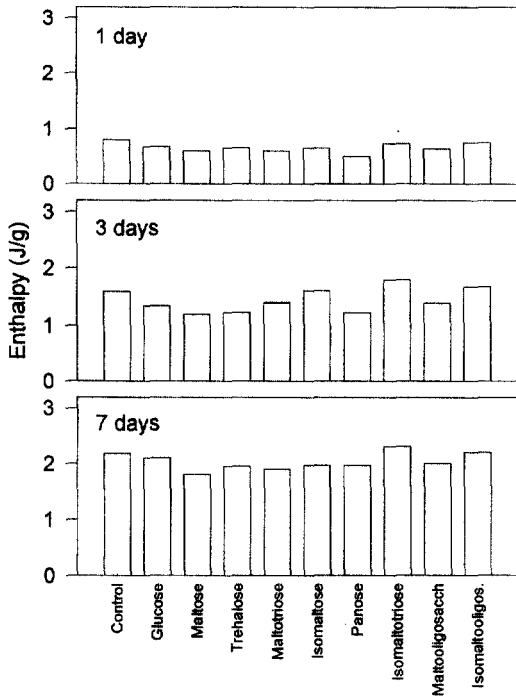


Fig. 7. Changes in melting enthalpies for non-waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w) sugars on a dry weight basis during storage at 4°C.

0.50 J/g이었다. 저장 3일 후부터는 maltotriose, maltose 순으로 효과가 우수하였으며, 저장 7일이 되었을 때는 maltotriose의 효과가 두드러졌다.

노화속도

당류를 첨가한 전분젤의 노화속도는 Avrami식 (Labuza, 1982)을 이용하여 구하였으며 이때의 Avrami 지수(n값)와 시간상수(1/k)값은 Table 3과 같다. 뭉쌀전 분젤에서의 노화억제 효과는 maltose > panose > trehalose 이었고, 찹쌀전분젤에서는 maltotriose > maltose > trehalose 순서이었다. 그러나 isomaltotriose는 두전분 젤에 있어서 공통적으로 노화를 촉진하였다.

유리전이온도

당류첨가에 의한 전분질식품의 유리전이온도 변화는 당류의 종류에 따라 달라지게 되는데, 그 변화요인은 주로 분자량, 조성, 가수성으로 구분된다(Wang과 Jane, 1994). 대부분의 가공식품들이 당류를 포함하고 있고 수분함량이 많은 경우 저온상태로 유통되고 있는 점을 감안할 때 Tg'은 식품성분의 물리적 상태를 좌우하는 요소이다. 즉 Tg'이하의 온도에서 물질의 상

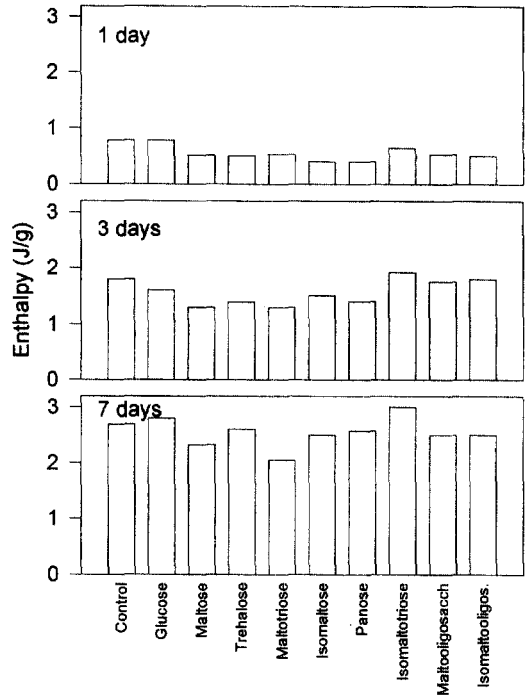


Fig. 8. Changes in melting enthalpies for waxy rice starch gels containing 60% moisture treated with 10% (w/w) sugars on a dry weight basis during storage at 4°C.

Table 3. Avrami exponents (n) and time constants (1/k, days) of the rice starch gels containing 60% moisture with various sugars during 3 day storage at 4°C

Sugar*	Non-waxy		Waxy	
	n	1/k	n	1/k
Control	0.99	2.47	1.03	3.29
Glucose	0.85	3.57	0.85	4.04
Maltose	0.81	4.25	1.03	5.18
Trehalose	0.76	4.10	1.16	4.57
Maltotriose	1.01	3.43	0.99	5.23
Isomaltose	1.14	2.68	1.42	4.37
Panose	1.20	4.16	1.30	4.53
Isomaltotriose	1.20	2.19	0.92	2.99
Maltooligo sacch.	0.94	3.45	1.37	3.44
Isomaltooligo sacch.	1.06	2.48	1.46	3.31

*The treatment of each sugar was 10%(w/w) on a dry basis.

태는 무정형 고체상태이나 Tg'과 얼음용해온도 사이에서는 점성질(viscous liquid) 상태가 되어 전분 및 당류의 이동도가 증가하게 되므로 노화가 진행되며, 얼음용해온도 보다 높은 2°C 부근에서 저장하는 동안에는 이러한 현상은 더 가속된다고 보고되고 있다 (Ferrero et al., 1996). 이와 같이 저장기간 동안의 Tg'은 물리적상태를 좌우하는 임계적 요소인데, Slade 와

Table 4. Effects of sugars on glass transition temperature (Tg', °C) in the maximally freeze concentrated rice starch gels containing 60% moisture

Sugar ¹⁾	Non-waxy		Waxy	
	Initial	Stored ²⁾	Initial	Stored
Control	-8.0	-7.5	-8.3	-7.7
Glucose	-12.1	-11.1	-12.2	-11.2
Maltose	-10.7	-10.4	-11.1	-10.5
Trehalose	-10.5	-9.9	-10.2	-9.9
Maltotriose	-10.2	-9.6	-10.8	-9.9
Isomaltose	-11.0	-10.1	-11.4	-10.2
Isomaltotriose	-11.4	-10.9	-11.8	-11.5
Panose	-10.5	-9.9	-10.8	-10.2
Maltooligo Sacch.	-10.8	-10.2	-11.1	-10.5
Isomaltooligo Sacch.	-11.3	-10.4	-11.6	-10.6

¹⁾The treatment of each sugar was 10% (w/w) on a dry basis.

²⁾Stored for 7days at 4°C.

Levine (1995)은 냉동저장온도와 Tg'의 차이(ΔT)가 가장 중요한 요소로 작용한다고 설명하였다.

Table 4에서 당류를 첨가한 멥쌀과 찹쌀전분젤의 초기 Tg'은 대조구에 비해 낮게 나타났다. 일반적으로 같은 구조를 갖는 용질 및 당류를 첨가하였을 경우에 한해 분자량이 작으면 물과의 결합점이 많아지게 되어 Tg'을 감소시키는데(Wang과 Jane, 1994), glucose, maltose, maltotriose의 경우에는 이러한 보고와 일치하였으나 분지구조를 갖는 당류의 경우 Tg'은 분자량 크기와 뚜렷한 경향을 보이지 않았다.

당류를 첨가한 두 전분젤의 Tg'은 대조구와 마찬가지로 찹쌀 전분젤이 멥쌀전분젤에 비해 낮았으나, trehalose를 첨가한 경우에는 예외적이었다. 4°C (T>Tg')에서 7일간 저장 후의 Tg'은 모든 당류에서 증가하였는데, 그 이유는 젤내부가 점성질상태가 되어 당류의 이동이 활발해지면서 당류가 전분입자내에 포함되거나 또는 흡착되게 되고, 이로 인해 전분주위의 용액의 농도가 감소하게 되어 동결가능한 수분의 양이 많아지면서 Tg'이 증가하게 되는 것으로 판단된다. Tg'과 재결정화도를 연관시켜 해석할 때, 저장온도가 전분질식품의 노화함수로 작용할 때는 Tg'을 높여 저장온도와와의 차이, 즉 ΔT를 작게할 수 있는 당류의 선정이 바람직하다고 할 수 있는데, 멥쌀전분젤 및 찹쌀 전분젤에서 maltose, maltotriose, trehalose, panose를 첨가했을 때 ΔT가 작았으며, 재결정화도 및 노화속도 상수값에 의한 분석결과에서도 노화억제 효과가 우수하였다. 이러한 현상은 Slade 와 Levine (19965)의 주장과 부합되는 결과로서 ΔT가 작은 경우 전분젤 내부의 유동성이 감소되어 노화가 억제된다는 사실을 반영하고 있다.

요 약

멥쌀벼(동진) 및 찹쌀벼(신선)으로부터 분리한 전분젤의 노화특성에 대해 당류의 첨가가 미치는 영향을 DSC 분석방법을 사용하여 재결정화속도 및 유리전이 온도 변화 관점에서 비교 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수분함량 60%인 멥쌀 및 찹쌀전분 현탁액에 당류 9종(glucose, maltose, trehalose, maltotriose, isomaltose, isomaltotriose, panose, maltooligo-saccharide, isomaltooligosaccharide)을 10% 첨가하였을 때의 결정용해 엔탈피는 대조구에 비해 모두 낮은 값을 보였으며, 결정용해 온도는 대조구에 비해 약간 높은 값을 보였다.

2. 전분젤을 4에서 14일간 저장하면서 재결정화되는 경향을 분석한 결과, maltose, maltotriose, trehalose와 같이 직쇄형태의 당류가 분지형태의 당류에 비해 억제 효과가 우수하였고, 분지형태의 당류중 panose는 멥쌀 전분의 초기 저장기간 동안에 국한하여 두드러진 효과를 나타내었다. 또한 oligo 당류의 첨가에 의한 억제효과는 maltooligosaccharide가 isomaltooligosaccharide 보다 높았으며 첨가된 9종의 당류 중 isomaltotriose의 경우에만 재결정화를 촉진하였다.

3. 전분젤의 초기 3일간 노화시간 상수(1/k)값을 산출한 결과, 재결정화 억제 효과는 멥쌀전분의 경우 maltose > panose > trehalose > maltooligosaccharide > maltotriose > glucose > isomaltose > isomaltooligosaccharide > 대조구 > isomaltotriose, 찹쌀전분의 경우는 maltotriose > maltose > trehalose > panose > isomaltose > glucose > maltooligosaccharide > Isomalto-oligosaccharide > 대조구 > isomaltotriose의 순서로 나타났다.

4. 전분젤의 초기 Tg'은 대조구에 비해 감소하였으며, 4°C에서 7일간 저장하였을 때는 약간 상승하였다.

문 헌

Arvanitoyannis, I. and J.M. Blanshard. 1993. Calorimetric study of the glass transition occurring in aqueous glucose: fructose solutions. *J. of Sci. Food Agric.* **63**: 177-188

Biliaderis, C.G., C.M. Page, T.M. Maurice and B.O. Juliano. 1986. Thermal characterization of rice starch: A polymeric approach to phase transitions of granular starch. *J. Agric. Food. Chem.* **34**: 6-14.

Biliaderis, C.G. 1992. Structures and phase transitions of starch in food systems. *Food Tech.* **46**(6): 98-109

Biliaderis, C.G. and D.J. Prokbowich. 1994. Effect of polyhydroxy compounds on structure formation in waxy maize starch gels; A calorimetric study. *Carbohydrate polymers.* **23**: 193-202

- Chungcharoen, A. and D.B. Lund. 1986. Influence of solutes and water on rice starch gelatinization. *Cereal Chem.* **64**: 240-243
- Ferrero, C., M.N. Nartino and N.E. Zaritzky. 1996. Effect of hydrocolloids on starch thermal transitions as measured by DSC. *J. Thermals Analysis.* **47**: 1247-1266
- Gudmundsson, M. 1994. Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta.* **246**: 329-341
- Hoover, R. and N. Senanayake. 1996. Effects of sugars on the thermal and retrogradation properties of oat starches. *J. Food Biochemistry.* **20**: 65-83
- Huang, R.M., W.H. Chang, Y.H. Chang and C. Lii. 1994. Phase transitions of rice starch and flour gels. *Cereal Chem.* **71**(2): 202-207
- Johnson, J.M., E.A. Davis and J. Gordon. 1990. Interactions of starch and sugar water measured by electron spin resonance and differential scanning calorimetry. *Cereal Chem.* **67**: 286-291
- Katsuta, K., A. Nishimura and M. Miura. 1992. Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels; Mono and disaccharides. *Food Hydrocolloids.* **6**(4): 387-398
- Katsuta, K., A. Nishimura and M. Miura. Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. Oligosaccharides. *Food Hydrocolloids.* **6**(4): 399-408
- Labuza, T.P. 1982. Shelf-life dating of foods. Food & Nutr. Press, Inc., Westport, CN, U.S.A. Chapter 12
- Miura, M., A. Nishimura and K. Katsuta. 1992. Influence of polyols and food emulsifiers on the retrogradation rate of starch. *Food Structure.* **11**: 225-236
- Slade, L. and H. Levine. 1993. Water relationships in starch transitions. *Carbohydr. Polym.* **21**: 105-131
- Slade, L. and H. Levine. 1995. Water and the glass transition dependence of the glass transition on composition and chemical structure; Special Implications for flour functionality in cookie baking. *J. of Food Eng.* **24**: 431-509
- Savage, H.L. and E.M. Osman. 1978. Effects of certain sugars and sugar alcohols on the swelling of corn starch granules. *Cereal Chem.* **55**: 447-454
- Wilson, L.A., V.A. Birmingham, D.P. Moon and H.E. Synder. 1984. Isolation and characterization of starch from mature and soybeans. *Cereal Chem.* **55**: 661
- Wang, Y.J. and J. Jane. 1994. Corelation between glass transition temperature and starch retrogradation in presence of sugars and maltodextrin. *Cereal Chem.* **71**(6): 527-531