

## DSC에 의한 전분의 Endothermic peak와 효소분석법에 의한 호화도 비교

이부용·목철균·이철호\*

한국식품개발연구원, \*고려대학교 식품공학과

### Comparison of Differential Scanning Calorimetry with Enzymatic Method for the Determination of Gelatinization Degree of Corn Starch

Boo-Yong Lee, Chulkyoon Mok and \*Cherl-Ho Lee

Korea Food Research Institute

\*Department of Food Technology, Korea University

#### Abstract

Gelatinization degrees of corn and waxy corn starches in the low-moisture environment were determined by DSC thermogram and enzymatic analysis, the results were compared each other. As the moisture content increased from 20% to 70%, the enthalpy of endothermic peak of starch increased linearly in DSC thermograms. When the moisture content exceeded above 70%, the DSC enthalpy of starch remained constant in DSC thermogram. The enthalpies for gelatinization of corn and waxy corn starches were 3.23 cal/g and 4.2 cal/g, respectively. When gelatinization degrees of starches were measured by enzymatic analysis, the gelatinization degree increased linearly as the moisture content increased from 20% to 80%. A linear correlation between DSC and enzymatic analysis was obtained only when the moisture content was under 70%.

Key words: corn starch, gelatinization degree, DSC, enzymatic analysis

## 서 론

전분 입자(starch granule)들은 대개 10% 내지 17%의 수분을 함유하고 있으며, 부분적인 결정성을 가진 영역과 완전히 무정형의 성질을 가진 영역을 함께 가진 결정성 물질(crystallite)로 알려져 있다<sup>(1)</sup>. 전분을 물과 함께 가열하면 온도 상승에 따라 전분의 분산액은 점도가 매우 높은 투명하거나 유백색의 콜로이드 용액을 형성하며, 전분농도가 높을 때나 냉각할 때는 반고체의 젤을 형성한다. 이와 같은 과정을 일반적으로 전분의 호화라고 부르며, 전분질 식품의 가공, 조리상 가장 중요한 현상의 하나이다<sup>(2)</sup>.

전분의 호화과정은 여러 단계로 나누어 볼 수 있지만 열역학적인 측면에서 볼 때, (1) 팽윤(swelling)에 의한 부피팽창 (2) 결정성 물질의 특징인 이방성, 즉 방향부동성(anisotropy)과 복굴절(birefringence) 현상의 소실 (3) 열의 흡수 (4) 용해현상의 증가 (5) 점도의 증가 등으로 설명할 수 있다<sup>(3,4)</sup>. 전분호화의 열역학적인 측면을 연구하는데 있어서 가장 효율적인 기기는 differential

scanning calorimeter(DSC)로 알려져 있다. DSC는 어떤 물질이 용융이나 결정성의 변화 같은 물리적 상태가 변할 때, 화학반응이 일어날 때 생기는 열(heat)의 흡수(endothermic)나 방출(exothermic)을 측정하는 기기로서 전분의 호화시 일어나는 흡열 반응으로부터 엘탈피를 측정하여 호화과정을 열역학적으로 설명할 수 있다<sup>(5)</sup>. DSC를 이용한 전분호화에 대한 국내의 연구결과를 살펴보면, Stevens<sup>(6)</sup>이 처음으로 DSC를 전분호화연구에 사용하기 시작하여 많은 연구자들이 DSC를 이용하여 전분호화에 대한 연구를 해 오고 있다.

Wootton<sup>(7,8)</sup>은 DSC를 이용한 생전분과 변성전분의 호화연구에서 가열속도와 수분함량에 따라 생전분과 변성전분의 엘탈피가 다르게 나타나는데, 생전분의 경우 수분 대 전분의 비율이 2대 1 이하에서는 2개 이상의 흡열곡선이 나타나고, 수분함량이 그 이상으로 증가하면 일정한 엘탈피를 갖는 1개의 흡열곡선이 나타남을 보고 하였다. Eliasson<sup>(9)</sup>은 밀전분에 대해서 위와 같은 실험을 하였고, Wirakartakusumah<sup>(10)</sup>는 쌀전분에 대해 수분함량에 따른 DSC에서의 흡열곡선의 변화를 관찰하였는데, 수분 대 전분의 비율이 2대 1 이상에서부터는 흡열곡선이 하나로 나타난다고 보고하였다. Takahashi<sup>(11)</sup>은 옥수수전분에 대하여 수분함량 12% 이하에서 DTA(differential thermal analysis)를 실시하였을 때도 2개의 흡열곡

Corresponding author: Boo-Yong Lee, Korea Food Research Institute, San 46-1 Baekhyun-Dong, Bundang-Gu, Suongnam-Si, Kyonggi-Do 463-420, Korea

선이 관찰되는 것을 보고하였는데, 낮은 호화온도에서의 흡열곡선은 분명하게 나타났으며, 이것은 전분의 결정성 영역이 파괴되어 용융되는데 기인한다고 보고하였다. Wang들<sup>(12)</sup>은 high-amylopectin 옥수수 전분에 대해 수분함량을 5%씩 증가시키면서 5°C/min의 속도로 DSC에서 가열을 하여 나타나는 흡열곡선의 호화개시온도( $T_0$ )를 비교하여 수분함량 65%까지는  $T_0$ 가 계속 감소하였고, 그 이상의 수분함량에서는  $T_0$ 가 일정하게 평형에 도달하기 때문에 high-amylopectin 옥수수 전분이 충분히 호화되기 위해서는 최소한 65%의 수분함량은 되어야 한다고 보고하였다. 또한 국내 연구보고들을 보면 현들<sup>(13)</sup>이 국내산 쌀 5품종을 DSC로 열분석하여 호화, amylose-lipid complex의 melting 및 노화 등의 상전이 현상 등을 연구하였다. 고들<sup>(14)</sup>은 DSC를 이용하여 쌀에 존재하는 amylose-lyolecithin complex의 열 특성을 측정하고 amylose 함량을 정량하였으며, 육들<sup>(15)</sup>은 DSC를 이용하여 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 호화특성 및 노화속도 등을 조사보고한 연구결과가 있다.

이와 같이 열역학적인 측면에서 전분의 호화를 측정 연구하는 데는 DSC가 유용한 기기이나 호화된 전분에 전분가수분해효소를 작용시켜 전분이 가수분해되는 정도로 전분의 호화도를 측정하는 효소분석법의 관점에서 볼 때는 전분의 호화도 측정원리에 차이가 있다. 따라서 본 연구에서는 수분함량이 제한된 상태에서 DSC로 전분의 흡열 엔탈피를 측정하고 효소분석법으로 측정된 호화도와 비교하여 제한된 수분함량에서도 DSC상의 흡열 엔탈피를 전분의 호화도로 판단할 수 있는지를 비교하여 보고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

실험에 사용한 corn starch, waxy corn starch,  $\beta$ -amylase 및 pullulanase는 Sigma Chemical Co.로부터 구입하였다. 시료 전분인 corn starch와 waxy corn starch의 수분함량<sup>(16)</sup>, amylose 및 amylopectin 함량<sup>(17)</sup>은 Table 1과 같다.

### Differential Scanning Calorimetry(DSC)

시료전분의 호화특성은 DSC(Model DSC-4, Perkin

Table 1. Moisture, amyloectin and amlose content of corn and waxy corn starches

	Moisture content(%)	Amylopectin* content(%)	Amylose* content(%)
Corn starch	9.49	72.1	27.6
Waxy corn starch	8.78	99.8	-

\*Dry basis

- No detection

Elmer, USA)를 이용하여 측정하였다. 즉, corn starch와 waxy corn starch에 대해 수분함량을 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%로 각각 달리하여 stainless steel pan에 담고 o-ring을 끼워서 밀봉한 다음 10°C/min의 승온속도로 30°C부터 120°C까지 가열하여 흡열곡선을 얻었다<sup>(18-20)</sup>. 전분의 호화에 의해 DSC thermogram에 나타나는 2개의 흡열곡선으로부터 100°C 이하의 1차 흡열곡선에 대해 standard program(Perkin Elmer, USA)을 이용하여 엔탈피를 계산하였다.

### 효소분석법

DSC로 가열하여 호화도 측정이 끝난 전분 시료를 즉시 메탄올이 채워진 -15°C의 냉각조에 넣어 급속동결시킨 후 pan에 송곳구멍을 뚫어서 동결건조시켰다. 건조된 시료는  $\beta$ -amylase와 pullulanase를 사용하여 BAP( $\beta$ -Amylase and Pullulanase)법<sup>(21,22)</sup>으로 호화도를 측정하였다. 즉 건조된 시료를 일정한 입자 크기로 마쇄하여 증류수 분산액과 알카리 호화액을 제조하고 위의 두가지 효소로 가수분해시킨 뒤 생성된 환원당 함량을 Somogyi-nelson 방법으로 정량하여 환원당 함량의 비율로서 호화도를 계산하였다.

## 결과 및 고찰

Corn starch와 waxy corn starch 시료 전분의 수분함량을 20%에서 80%까지 증가시키면서 DSC로 측정된 전분호화 흡열곡선의 엔탈피( $\Delta H$ ) 변화는 Fig. 1과 같다. 수분함량 20% 이하에서는 DSC thermogram상에 흡열곡선이 나타나지 않았으며 그 이상으로 수분함량이 증가하면 흡열곡선의 엔탈피가 비례적으로 증가하였다.

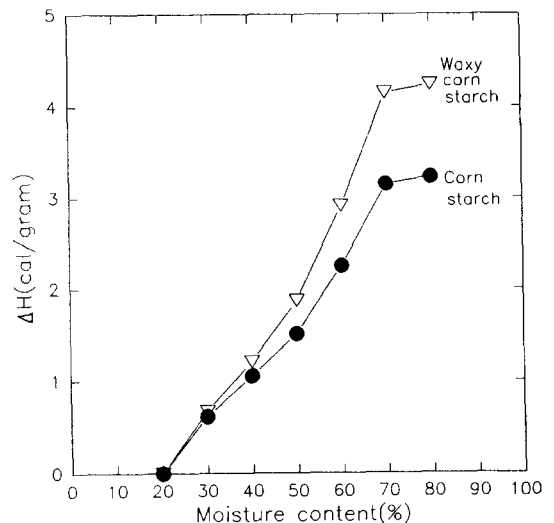


Fig. 1. Enthalpy of gelatinization of corn and waxy corn starches from endotherms in DSC

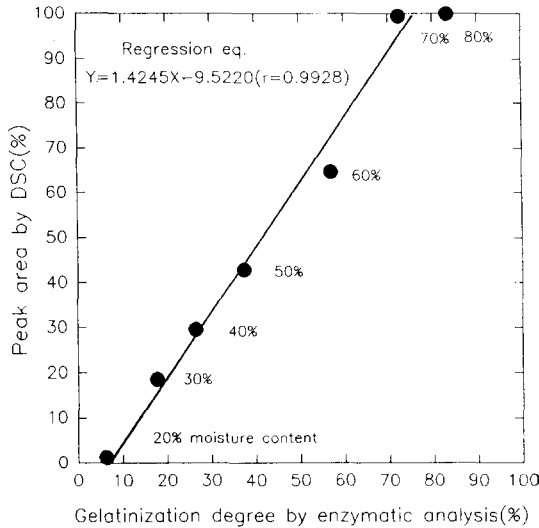


Fig. 2. Comparison of peak area of corn starch determined from DSC and gelatinization degree by enzymatic analysis

수분함량 70% 이상에서는 80%로 수분함량이 증가하더라도 더 이상의 엔탈피 증가는 나타나지 않고 평형을 유지하였다. 이 때 평형에 도달한 엔탈피는 waxy corn starch가 4.2 cal/g이고 corn starch가 3.23 cal/g으로 동일한 수분함량에서 waxy corn starch가 corn starch보다 더 큰 엔탈피를 나타내었다. 이같은 결과는 DSC를 이용한 옥수수 전분의 호화에 대한 여러 연구들<sup>(7,8,29)</sup>의 보고와도 일치하는 것으로서 전분호화에는 아밀로오스보다 아밀로펙틴이 더 중요한 역할을 하는 것으로 판단되었다.

DSC상에서 수분함량 70% 이상일 때 평형에 도달한 엔탈피 변화량을 DSC로 전분의 흡열 엔탈피 측정시 최대로 변하는 100% 엔탈피로 기준잡고 각 수분함량에서의 엔탈피를 나누어서 전분의 가열시 수분함량에 따른 엔탈피 비율을 계산한 결과와 DSC로 엔탈피를 측정된 전분 시료를 바로 동결 건조시킨 뒤 효소분석법으로 호화도를 측정된 결과를 비교한 것은 Fig. 2, 3과 같다.

Fig. 2, 3에서 볼 때 DSC상에서는 수분함량 20%의 경우 시료전분이 흡열 엔탈피를 나타내지 않았으나 효소분석법으로 측정시 호화도가 corn starch의 경우 6.23%, waxy starch의 경우 6.37%로 나타났다. DSC상의 흡열 엔탈피를 전분이 호화될 때 나타내는 엔탈피로 볼 때 DSC는 전분이 호화될 때 나타나는 상변이에 필요한 엔탈피 변화로 호화도를 측정하는 것이고 효소분석법은 최초의 생전분이라 하더라도 어느 정도의 손상 전분들이 포함되어 있어서 열처리하지 않은 상태에서도 호화도가 측정되는 것으로 생각되었다. Fig. 2는 corn starch에 대하여 효소분석법과 DSC에 의한 엔탈피 측정 결과를 비교한 것으로서 수분함량 70% 이하에서는 효소분석

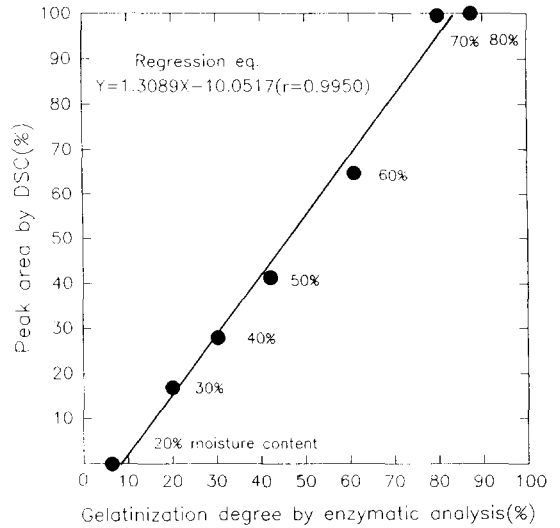


Fig. 3. Comparison of peak area of waxy corn starch determined from DSC and gelatinization degree by enzymatic analysis

법과 DSC에 의한 엔탈피가  $y = 1.4245X - 9.5220$  ( $r = 0.9928$ )의 서로 직선적인 비례 관계를 나타내었으나 70% 이상의 수분함량에서는 효소분석법에 의한 호화도는 계속 증가하는 반면에 DSC에 의한 엔탈피는 평형에 도달하여 거의 같은 엔탈피를 나타내었다. Fig. 3의 waxy corn starch의 경우도 수분함량 70% 이하에서  $y = 1.3089X - 10.0517$  ( $r = 0.9950$ )의 상관관계식을 보여주어 corn starch와 같은 경향을 나타내었다. 이와같은 결과로 볼 때 비록 70% 이하의 수분함량에서 DSC상의 엔탈피 변화와 효소분석법에 의한 호화도가 직선적인 비례관계를 나타냈으나, 수분함량이 제한된 상태에서 DSC상에서 나타나는 1차 흡열곡선의 엔탈피만을 전분의 호화도라고 보기에는 110°C 부근에서 나타나는 2차 흡열곡선 등이 실제 효소분석법으로 호화도 정량시 측정에 포함되기 때문에 어렵다고 판단되었다. 따라서 DSC상의 흡열곡선의 엔탈피로 전분의 호화도를 측정하여 효소 분석법에 의한 호화도와 비교할 때는 수분함량을 70~80% 이상으로 충분히 가해준 상태에서 측정된 엔탈피를 갖고 비교해야 할 것으로 판단되었다.

### 요 약

Corn starch와 waxy corn starch를 시료전분으로 사용하여 수분함량 20~80% 범위에서 DSC를 사용하여 얻은 흡열곡선의 엔탈피와 효소분석법으로 전분의 호화도를 측정하여, 측정방법들 사이의 차이를 비교하여 보았다. DSC로 시료전분의 엔탈피 측정시 수분함량 70%까지는 수분함량 증가에 따라 엔탈피가 비례적으로 증

가하였으나 70% 이상의 수분함량에서는 엔탈피가 평형에 도달하였으며 waxy corn starch가 4.2 cal/g, corn starch가 3.23 cal/g의 엔탈피를 나타내었다. 효소분석법으로 호화도를 측정하였을 때는 수분함량의 증가에 따라 80% 수분함량까지도 시료전분의 호화도가 비례적으로 증가하였다. DSC에 의한 엔탈피 변화와 효소분석법에 의한 호화도 결과를 비교하여 보면 수분함량 70% 이하에서는 서로 직선적인 비례관계를 나타내었으나, 수분함량 70% 이상의 고 수분계 전분은 DSC로 측정시 엔탈피 차이가 나지 않았으나 효소분석법으로 측정 했을 때는 수분함량 80%까지도 호화도 차이가 잘 나타났다.

## 문 헌

- Pravisani, C.L., Califano, A.N. and Calvedo, A.: Kinetics of starch gelatinization in potato. *J. Food Sci.*, **50**, 657 (1985)
- 김동훈: 식품화학(전정증보판). 탐구당, 서울, p.401(1988)
- Donovan, J.W.: A study of the baking process by differential scanning calorimetry. *J. Sci. Food Agric.*, **28**, 571(1977)
- Donovan, J.W.: Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymer*, **18**, 263(1979)
- Peley, M. and Bagley, E.B.: Applications of differential scanning calorimetry in foods. In *Physical Properties of Foods*, AVI Publishing Co., Connecticut, p.125(1983)
- Stevens, D.J. and Elton, G.A.H.: Thermal properties of starch/water system. part I. Measurement of heat of gelatinization by differential scanning calorimetry. *Starch*, **23**, 8(1971)
- Wootton, M. and Bamunuarachchi, A.: Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. I. Commercial native and modified starches. *Starch*, **31**, 201(1979)
- Wootton, M. and Bamunuarachchi, A.: Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization. II. Effect of heating rate and moisture level. *Starch*, **31**, 262(1979)
- Eliasson, A.C.: Effect of water content on the gelatinization of wheat starch. *Starch*, **32**, 270(1980)
- Wirakartakusumah, M.A.: Kinetics of starch gelatinization and water absorption in rice. *Ph. D. Thesis*. Department of Food Science, University of Wisconsin-Madison, WI.(1981)
- Takahashi, K., Shirai, K. and Wada, K.: Structural changes in starch granules of low moisture content during heating. *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2505(1982)
- 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)
- 현창기, 박관화, 김영배, 윤인화: 쌀 전분의 Differential scanning calorimetry. *한국식품과학회지*, **20**, 331(1988)
- 고재형, 박관화: 쌀 전분의 amylose-lipid complex의 DSC특성과 amylose정량. *한국식품과학회지*, **21**, 556(1989)
- 육철, 백운화, 박관화: 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 호화 및 겔특성. *한국식품과학회지*, **23**, 317(1991)
- A.O.A.C.: *Official methods of analysis*, 14thed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C., p.249(1984)
- Knutson, C.A.: A simplified colorimetric procedure for determination of amylose in maize starches. *Cereal Chem.*, **63**, 89(1986)
- Donovan, J.W., Lorenz, K. and Kulp, K.: Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starch. *Cereal Chem.*, **60**, 381(1983)
- Wada, K., Takahashi, K., Shirai, K. and Kawamura, A.: Differential thermal analysis (DTA) applied to examining gelatinization of starches in foods. *J. Food Sci.*, **44**, 1366(1979)
- Biliaderis, C.G., Maurice, T.J. and Vose, J.R.: Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.*, **45**, 1669(1980)
- Kamoi, I., Shinozaki, T., Matsumoto, S., Tanimura, W. and Obara, T.: Changes of gelatinization degree and physical properties of stored gelatinized-rice after cooking. *Nippon Shokukin Kogyo Gakkaishi*, **25**, 43(1978)
- Matunaga, A. and Kainuma, K.: Studies on the retrogradation of starchy foods (part I): Retrogradation of cooked rice. *J. Home Economics of Japan*, **32**, 131(1981)
- Biliaderis, C.G.: Differential scanning calorimetry in food research-a review. *Food Chemistry*, **10**, 239(1983)

(1993년 4월 30일 접수)