

수분함량, 가열온도 및 가열시간에 따른 전분 반죽의 호화특성

이부용 · 이창호 · 이철호*

한국식품개발연구원, *고려대학교 식품공학과

Gelatinization Properties of Starch Dough with Moisture Content, Heating Temperature and Heating Time

Boo-Yong Lee, Chang-Ho Lee and Cherl-Ho Lee*

Korea Food Research Institute

*Department of Food Technology, Korea University

Abstract

The gelatinization properties of corn and waxy corn starch doughs were examined at various moisture contents, heating temperatures and heating times. The onset temperatures of gelatinization with 1% CMC using Brabender Amylograph were 64°C for both corn and waxy corn starch. In the gelatinization properties using DSC, onset temperature(T_0), maximum peak temperature(T_p), completion temperature(T_c) and enthalpy of the corn starch were 68.15°C, 74.01°C, 85.65°C and 3.2 cal/gram respectively. While those of the waxy corn starch were 68.24°C, 75.43°C, 93°C and 4.2 cal/gram respectively. In enzymatic analysis, when the moisture content increased from 36% to 52% and heating temperature from 60°C to 100°C, the gelatinization degree of starch dough increased from about 10% to about 62%. The gelatinization degree of waxy corn starch dough was 15~20% higher than that of corn starch dough under the same gelatinization conditions. The regression equations of gelatinization degree (Y) of starch dough in the range of 36~52% moisture content (X_1), 60~100°C heating temperature (X_2) and 0~2.0 min heating time (X_3) were examined using response surface analysis. The regression equation of corn starch dough was:

$$Y = 28.659 + 8.638 X_1 + 15.675 X_2 + 7.770 X_3 - 1.620 X_1^2 + 10.790 X_1 X_2 - 4.220 X_2^2 + 0.510 X_1 X_3 + 1.980 X_2 X_3 - 6.850 X_3^2 \quad (R^2 = 0.9714)$$

and that of waxy corn starch dough was:

$$Y = 32.617 + 12.535 X_1 + 20.470 X_2 + 8.608 X_3 + 4.093 X_1^2 + 13.550 X_1 X_2 - 4.467 X_2^2 + 1.560 X_1 X_3 - 2.160 X_2 X_3 - 9.527 X_3^2 \quad (R^2 = 0.9621).$$

As the moisture content, heating temperature and heating time increased, the reaction rate constant (k) of gelatinization increased. The greatest reaction rate constant was observed at initial 0.5 min heating time of 1st gelatinization stage. At the heating temperature of 90°C, gelatinization of starch dough was completed almost in the initial 0.5 min heating time. The reaction rate constant of waxy corn starch dough was higher than that of corn starch dough under the same gelatinization conditions. At the 52% moisture content, the regression equation between reaction rate constant(k) and heating temperature(T) for corn starch dough was $\log k = 11.1140 - 4.1226 \times 10^3(1/T)$ ($r = -0.9520$) and that of waxy corn starch dough was $\log k = 10.1195 - 3.7090 \times 10^3(1/T)$ ($r = -0.9064$).

Key words: starch dough, moisture content, heating temperature and time, gelatinization properties

서 론

전분 입자들은 대개 10%내지 17%의 수분을 함유하고 있으며, 부분적인 결정성을 가진 영역과 완전히 무정형의

성질을 가진 영역을 함께 가진 결정성 물질로 알려져 왔다¹⁾. 전분을 물속에서 가열하면 온도 상승에 따라 전분의 분산액은 점도가 매우 큰 투명하거나 유백색의 콜로이드 용액을 형성하며, 전분농도가 높을 때나 냉각할 때는 반고체의 겔을 형성한다. 이와 같은 과정을 일반적으로 전분의 호화라고 부르며, 전분질 식품의 가공, 조리상 가장 중요한 현상의 하나이다²⁾.

전분의 호화과정은 여러 단계로 나누어 볼 수 있지만

Corresponding author: Boo-Yong Lee, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-gu, Seongnam-si, Kyunggi-do 463-420, Korea

열역학적인 측면에서 볼 때, Donovan⁽³⁴⁾에 의하면 (1) 팽윤에 의한 부피팽창 (2) 결정성 물질의 특징인 이방성, 즉 방향부동성(anisotropy)과 복굴절현상의 소실 (3) 열의 흡수 (4) 용해현상의 증가 (5) 점도의 증가 등으로 설명할 수 있다. 전분호화의 열역학적인 측면을 연구하는데 있어서 가장 효율적인 기기는 DSC(differential scanning calorimeter)로 알려져 있다. DSC는 어떤 물질이 용융이나 결정성의 변화 같은 물리적 상태가 변할 때, 화학반응이 일어날 때 생기는 열의 흡수나 방출을 측정하는 기기로서 전분의 호화시 일어나는 흡열 반응으로부터 엔탈피를 측정하여 호화과정을 열역학적으로 설명할 수 있는 기기이다⁽⁵⁾.

Stevens 등⁽⁶⁾이 처음으로 DSC를 전분호화연구에 사용하기 시작하여 많은 연구자들이 DSC를 이용하여 전분호화에 대한 연구결과를 발표하였다. Wootton 등^(7,8)은 DSC를 이용한 생전분과 변성전분의 호화연구에서 가열속도와 수분함량에 따라 생전분과 변성전분의 엔탈피가 다르게 나타나는데, 생전분의 경우 수분 대 전분의 비율이 2대 1 이하에서는 2개 이상의 흡열곡선이 나타나고, 수분함량이 그 이상으로 증가하면 일정한 엔탈피를 갖는 1개의 흡열곡선이 나타남을 보고하였다. Eliasson⁽⁹⁾은 밀전분에 대해서 위와 같은 실험을 하였고, Wirakartakusumah⁽¹⁰⁾는 쌀전분에 대해 수분함량에 따른 DSC에서의 흡열곡선의 변화를 보고하였다. Donovan⁽⁴⁾은 이와 같이 수분함량에 따라 전분호화에 의한 흡열곡선이 다르게 나타나는 것을, 수분이 충분히 존재할 때는 수분에 의해 무정형 영역의 전분이 수화되고 팽윤되어 전분의 모든 결정성 영역까지도 상호협동적으로 호화 되도록(low-temperature endotherm) 촉진시키지만, 수분이 제한 받을 때는 무정형 영역의 변화로 결정성 영역의 일부만이 100℃ 이하의 낮은 온도에서 호화 되고, 호화 되지 않고 남은 결정성 영역은 100℃ 이상의 보다 높은 온도에서 흡열곡선(second high-temperature endotherm)을 나타내는 현상으로 설명하였다. Takahashi 등⁽¹¹⁾은 옥수수전분에 대하여 수분함량 12% 이하에서 DTA(differential thermal analysis)를 실시하였을 때도 2개의 흡열곡선이 관찰되는 것을 보고하였는데, 낮은 호화온도에서의 흡열곡선은 분명하게 나타났으며, 이것은 전분의 결정성 영역이 파괴되어 용융되는데 기인한다고 보고하였다. Wang 등⁽¹²⁾은 high-amylopectin 옥수수 전분에 대해 수분함량을 5%씩 증가시키면서 5℃/min의 속도로 DSC에서 가열을 하여 나타나는 흡열곡선의 호화개시온도(T_0)를 수분함량 65%까지는 T_0 가 계속 감소하였고, 그 이상의 수분함량에서는 T_0 가 일정하게 평형에 도달하기 때문에 high-amylopectin 옥수수 전분이 충분히 호화 되기 위해서는 최소한 65%의 수분함량은 되어야 한다고 보고하였다. 즉 수분함량이 제한된 상태에서는 보통의 호화온도와 같은 조건에서 전분은 완전한 호화가 일어나지 않고 온도가 더욱 높아져야만 호화가 일어난다⁽¹³⁾. 이와같이 DSC는 열역학적인 측면에서 전분의 호화를 연구하는

데에도 효과적인 기기 수단으로서 이용될 수 있으며, 수분함량이 제한된 상태에서는 기존의 전분호화도를 측정하는데 많이 이용되고 있는 전분가수분해 효소를 사용하는 BAP(β -Amylase and Pullulanase)법^(14,15) 등과의 호화도 비교 연구도 일부 되어 있다⁽¹⁶⁾.

지금까지 전분의 호화에 대한 연구는 주로 수분함량이 높은 고수분계의 현탁액을 중심으로 연구가 진행되어 왔다. 그러나, 제과, 제빵공정에 사용하는 원료전분은 고수분계가 아닌 중간수분계이며⁽¹⁷⁾, 특히 최근에 들어서 식품가공의 첨단기술로 불리는 식품 압출성형 공정은 압출성형기의 장점을 이용하여, 중간수분계 이하의 수분함량을 갖는 전분질을 원료로 파스타 식품, 즉석곡류 조리제품, 비스킷, 크래커, 유아식, 제과류, 빵가루 변성 전분, 건조스프, 건조음료믹스 등을 생산하고 있다^(18, 20). 따라서 위와 같은 식품가공에 원료로 사용되는 중간수분계의 전분반죽 등에 대한 호화에 관한 연구가 매우 중요함에도 국내에서는 별로 연구되어 있지 않다. 본 연구에서는 corn starch와 waxy corn starch를 사용하여 중간수분계의 수분함량으로 반죽을 제조하고 수분함량과 가열온도, 가열시간에 따른 전분반죽의 호화양상을 밝혀보고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

호화 특성 실험에 사용한 전분은 전보⁽²¹⁾와 같이 corn starch와 waxy corn starch로서 Sigma Chemical Co.(U.S.A.)에서 구입하였다.

호화특성시험

Corn starch와 waxy corn starch의 호화특성은 Brabender amylograph(Model 800220)을 사용하여 시료 농도를 7%에서 전체적인 호화특성을 조사하였고, 또한 7% 시료농도에 CMC(carboxymethyl cellulose)를 1% 첨가하여 amylogram상에서 정확한 호화개시온도를 측정하였다⁽²²⁾.

DSC 특성

Corn starch와 waxy corn starch의 DSC(Perkin Elmer DSC-4, U.S.A.)특성은 수증기의 증발을 방지하기 위해서 O-ring을 갖고 있는 stainless steel DSC pan에 수분함량이 80%인 시료를 담고 즉시 밀봉한 후 30℃부터 120℃까지 10℃/min의 승온속도로 가열하여 조사하였다^(23, 25). DSC thermogram상에 나타나는 흡열곡선의 호화개시온도(T_0 : onset temperature), 최대호화온도(T_p : maximum peak temperature), 호화종결온도(T_c : completion temperature)와 흡열엔탈피(cal/g sample)는 standard program(Perkin Elmer, U.S.A.)을 이용하여 계산하였다.

Table 1. Actual value of coded level of independent variables for experimental design

X _i	Independent variables	Coded levels				
		-α	-1	0	1	α
X ₁	Moisture content(%)	36	40	44	48	52
X ₂	Heating temperature(°C)	60	70	80	90	100
X ₃	Heating time(min)	0	0.5	1.0	1.5	2.0

Table 2. Coordinates of points of a three variable composite design matrix

Design point	Independent variables			
	i	X _{1i}	X _{2i}	X _{3i}
1	1	-1	-1	-1
2	2	1	-1	-1
3	3	-1	1	-1
4	4	1	1	-1 (1)
5	5	-1	-1	1
6	6	1	-1	1
7	7	-1	1	1
8	8	1	1	1
9	9	0	0	0
10	10	0	0	0 (2)
11	11	0	0	0
12	12	-α	0	0
13	13	α	0	0
14	14	0	-α	0 (3)
15	15	0	α	0
16	16	0	0	-α
17	17	0	0	α

(1) Eight two-level factorial design point

(2) Center point

(3) Six axial points at distance from the center point(α=2)

전분반죽의 호화도 반응표면 분석을 위한 실험계획법

Corn starch와 waxy corn starch반죽의 수분함량, 가열온도, 가열시간에 따른 호화도를 반응표면분석으로 조사하기 위해 중심합성계획(central composite design)법^(26,27)을 이용하여 실험설계를 하였다. 즉 수분함량(X₁), 가열온도(X₂), 가열시간(X₃)의 3가지 독립변수(k=3)에 따른 호화도(Y)를 2차 회귀 모형의 반응으로 추정하였다. 이 때 2차 회귀모형은 아래와 같다.

$$\hat{Y} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2, \quad (k=3)$$

각각의 독립변수(X₁, X₂, X₃)들의 실험구간은 Table 1과 같이 실험하여 5³요인 실험으로 하였다. 본 실험에서 행하는 총 실험 갯수(N)는 아래 식에 따라 17개로 하였으며 데이터는 3반복 처리하였다.

$$N = 2^k + 2k + n_0, \quad (n_0 = 3)$$

위의 식에서 요인 실험점(2^k)은 k=3이므로 8개, 축점(2

k)은 6개, 중심점(n₀)은 3개 있으며, 이에 따른 직교배열표는 Table 2와 같다.

전분 반죽의 호화도 측정

실험계획법에 따라 설정된 17점의 시료에 대하여 각각의 반죽을 DSC팬에 담고 수조상에서 일정시간 만큼 가열시킨 뒤 바로 메탄올이 채워진 -15°C의 냉각조에 넣어 급속 동결시켰다. 동결된 DSC팬에 송곳구멍을 뚫어 호화된 반죽을 동결건조 하여 BAP법^(14,15)으로 호화도를 측정하였다.

통계분석

반죽의 수분함량(X₁), 가열온도(X₂), 가열시간(X₃)를 독립변수로 하고 그에 따른 호화도(Y)를 종속변수로 하여 각 변수들간의 상관관계를 SAS(version 5.18) program의 RSREG(reponse surface regression) procedure를 이용하여 회귀분석을 하였다⁽²⁸⁾. 회귀분석식을 구한 뒤 주어진 독립변수 범위 안에서 한가지 독립변수를 고정시키고 나머지 2개의 독립변수가 변할 때 종속변수(Y)의 반응표면을 2차 반응표면 polynomial 식에 의해 나타내었다. 이 때 통계프로그램은 STATGRAPHIC(Statcal Graphic Corporation, version 2.6)을 사용하였다⁽²⁹⁾.

반죽의 호화 속도론적 해석

통계분석에서 구한 반응표면 회귀방정식으로 부터 수분함량(X₁), 가열온도(X₂), 가열시간(X₃) 3개의 독립변수 범위 내에서 호화도를 구하고 이 호화도 값을 이용하여 다음과 같이 호화속도론적 해석을 시도하였다. 이 때 수분함량을 5가지 수준으로 고정 변화시키면서 살펴본다. 호화정도(α)는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{X - X_0}{X_e - X_0} \quad (1)$$

α: extent of gelatinization

X: gelatinization degree at time, t

X₀: gelatinization degree at the initial time(t=0)X_e: gelatinization degree at the end point

일반적으로 호화에 대한 반응속도는 (2)식과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^m \quad (2)$$

dα/dt: gelatinization rate(min⁻¹)k: reaction rate constant(min⁻¹)

m: order of the reaction

많은 연구들⁽³⁰⁻³⁶⁾에서 전분의 호화는 1차 반응식으로 보고되어 있으므로 (2)식은 (3)식과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \quad (3)$$

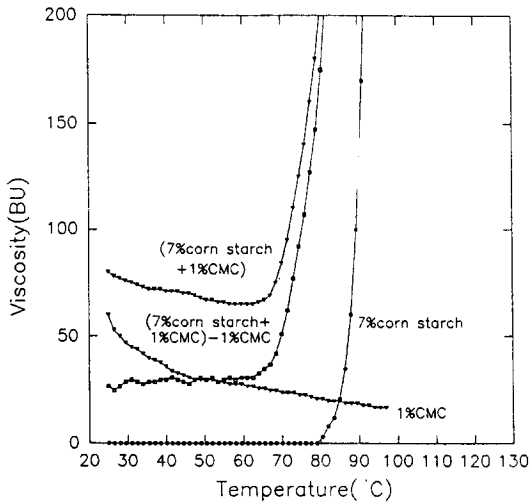


Fig. 1. Comparison of the amylograms of 7% corn starch with and without 1% carboxymethyl cellulose(CMC)

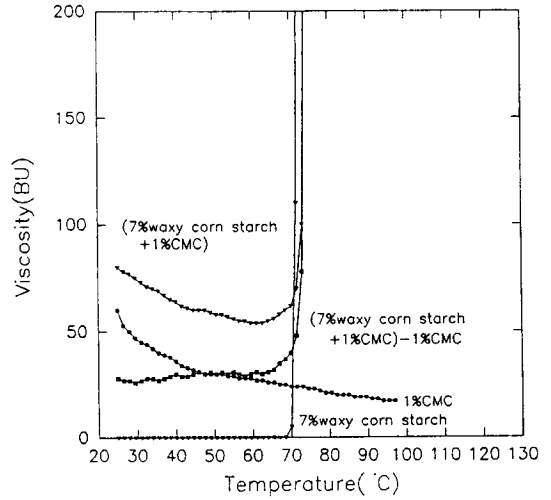


Fig. 2. Comparison of the amylograms of 7% waxy corn starch with and without 1% carboxymethyl cellulose (CMC)

(3)식으로부터 반응속도 상수(k)값은 (4)식과 같이 표현하여 구한다.

$$k = -\frac{\ln(1-\alpha)}{t} \quad (4)$$

결과 및 고찰

호화특성

Corn starch와 waxy corn starch의 호화 특성을 살펴보기 위하여 Brabender amylograph를 이용하여 시료 농도 7%에서 amylogram을 얻은 결과는 Fig. 1, 2와 같다. Fig. 1에서 7% corn starch용액의 amylogram을 보면 호화개시온도가 78°C 정도가 되지만 이것은 corn starch 용액이 그 이하의 온도에서부터도 호화가 일어나 점도가 증가할 수도 있으나 amylograph의 기기 감도(sensitivity)상의 문제로 호화가 시작되는 바로 그 온도에서부터 점도가 증가하지 못하고 온도가 더 상승하여 호화가 조금 더 진행되었을 때 amylogram상에 나타나는 경우가 있다⁽²²⁾. 이 같은 경우 순수한 starch 용액의 호화개시 온도는 amylogram상의 호화개시 온도가 아니므로 실제 호화개시 온도를 정확히 알아보기 위하여, CMC(carboxymethyl cellulose)를 1% 첨가하여 amylogram의 출발 점도를 80 BU 정도로 높여서 amylograph의 측정감도를 높인 뒤 측정해 보았다. 1% CMC 용액의 점도는 온도가 증가함에 따라 완만히 감소하였고, (7% corn starch+1% CMC)용액의 amylogram상 점도에서 1% CMC 용액의 점도를 모두 빼준 ((7% corn starch+1% CMC)-1% CMC)용액의 amylogram상의 호화개시 온도가 실제 7% corn starch 용액의 호화개시 온도라고 판단할 때 호화개시 온도는 약 64°C 정도였다. CMC를 넣지 않은 것과는

약 14°C 정도의 호화개시온도 차이를 나타내었다. Fig. 2의 7% waxy corn starch 용액은 호화개시온도가 68°C 정도로 나타났으나 corn starch와 같이 CMC를 1% 넣어서 비교했을 때 실제 7% waxy corn starch 용액의 호화개시온도는 약 64°C로서 7% corn starch 용액의 호화개시 온도와 동일한 것으로 나타났다. CMC를 넣지 않은 것과는 약 4°C 정도만의 차이를 나타내었다. 이와 같이 corn starch와 waxy corn starch용액의 CMC를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것의 호화개시온도 차이가 각각 14°C와 4°C 정도로 차이가 나는 것은 전분호화시점도 증가에 크게 영향을 미치는 amylopectin함량의 차이라고 생각된다. 즉 waxy corn starch는 amylopectin 함량이 거의 100%로서 CMC를 넣지 않은 것과 4°C 정도의 차이만 나타냈고, corn starch는 amylopectin함량이 약 72%로서 CMC를 넣지 않은 것과 약 14°C 정도의 큰 차이를 나타낸 것으로 판단되었다.

DSC 특성

Corn starch와 waxy corn starch를 수분함량 80%로 호화되기에 충분한 수분을 첨가하여 DSC로 호화특성을 조사한 결과는 Fig. 3, 4와 같다. Fig. 3에서 볼 때 corn starch의 호화온도 범위는 64.33°C~85.65°C의 범위였으며, 호화개시온도(T_o : onset temperature)는 68.15°C, 최대호화온도(T_p : maximum peak temperature)는 74.01°C, 호화종결온도(T_c : completion temperature)는 85.65°C로 나타났다. waxy corn starch의 경우는 Fig. 4에서와 같이 호화온도 범위가 62.84°C~93°C로 corn starch보다 조금 더 넓은 온도범위에서 호화가 일어났으며 호화개시 온도(T_o)는 68.24°C, 최대호화온도(T_p)는 75.43°C, 호화종결온도

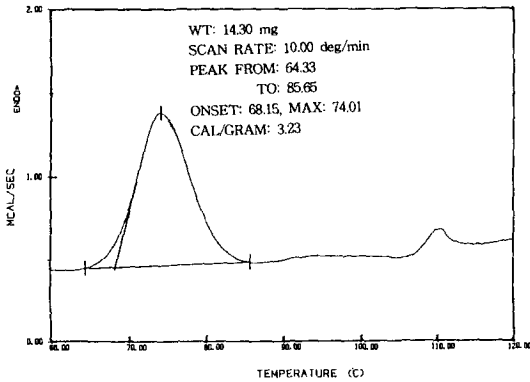


Fig. 3. DSC thermogram of corn starch with 80% moisture content

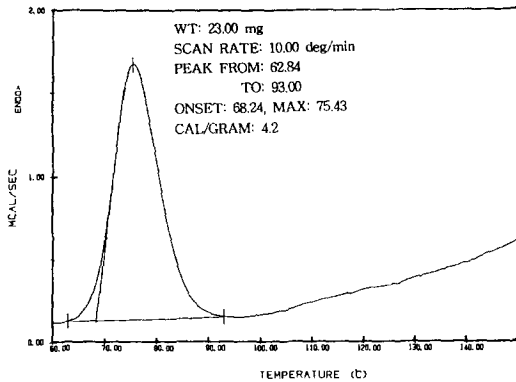


Fig. 4. DSC thermogram of waxy corn starch with 80% moisture content

도(T)는 93°C로 나타났다. 호화개시 온도나 최대호화온도는 corn starch와 waxy corn starch가 비슷하게 나타났으나 호화 endotherm peak의 엔탈피(cal/gram)는 동일한 80%의 수분함량이라도 corn starch의 경우는 3.23 cal/gram, waxy corn starch의 경우는 4.2 cal/gram으로 나타났다. 이와 같은 현상은 서론에서 설명한 바와 같이 동일한 수분함량에서 동일조건으로 전분을 호화시킬 때 corn starch보다는 waxy corn starch가 더 많이 호화된다는 것을 나타내 주는 결과라고 판단되었다.

수분함량, 가열온도, 가열시간에 따른 반죽의 호화도 변화

Corn starch 반죽 : Corn starch 반죽을 수분함량(X₁) 36~52%, 가열온도(X₂) 60~100°C, 가열시간(X₃) 0~2분까지 5가지 수준으로 하여 Table 2의 실험계획법에 따라 실험을 하여 효소측정법으로 호화도(Y)를 측정하였다. 측정된 값들에 대해 SAS program의 RSREG(response surface regression) procedure를 이용하여 반응표면 회귀방정식을 구한 결과는 아래와 같다.

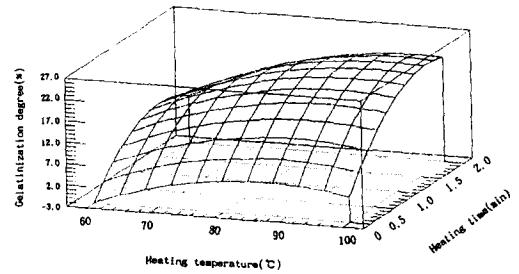


Fig. 5. Effect of heating temperature and heating time on the gelatinization degree of corn starch dough with 36% moisture content

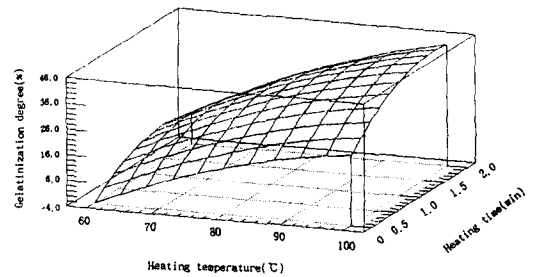


Fig. 6. Effect of heating temperature and heating time on the gelatinization degree of corn starch dough with 44% moisture content

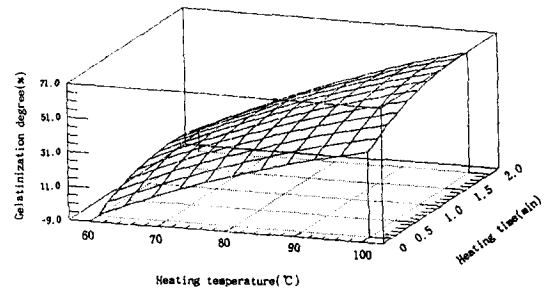


Fig. 7. Effect of heating temperature and heating time on the gelatinization degree of corn starch dough with 52% moisture content

$$Y = 28.659 + 8.638 X_1 + 15.675 X_2 + 7.770 X_3 - 1.620 X_1^2 + 10.790 X_1 X_2 - 4.220 X_2^2 + 0.510 X_1 X_3 + 1.980 X_2 X_3 - 6.850 X_3^2 \quad (R^2 = 0.9714)$$

위와 같은 회귀 방정식에서 X₁, X₂, X₃의 독립변수를 하나씩 고정시켜 가면서 구한 2차 반응표면 polynomial식을 STATGRAPHIC에서 contour diagram 및 3차 표면반응으로 나타내었다. 독립변수들의 실험범위내에서 전체적인 호화도 경향을 보기 위하여 X₁(수분함량)을 36%, 40%, 44%, 48%, 52%로 각각 고정시키면서 나타낸 3차 표면반응은 대표적으로 Fig. 5, 6, 7과 같다. 각각의 그림들을 보면 주어진 가열온도와 가열시간 내에서 반

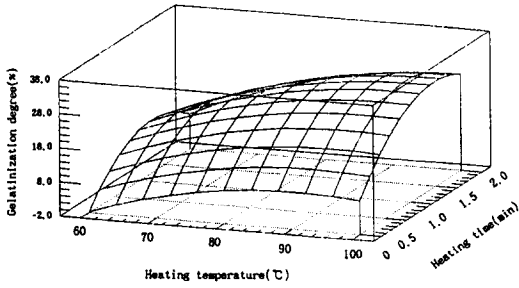


Fig. 8. Effect of heating temperature and heating time on the gelatinization degree of waxy corn starch dough with 36% moisture content

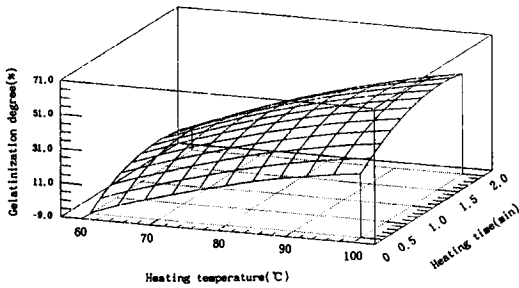


Fig. 9. Effect of heating temperature and heating time on the gelatinization degree of waxy corn starch dough with 44% moisture content

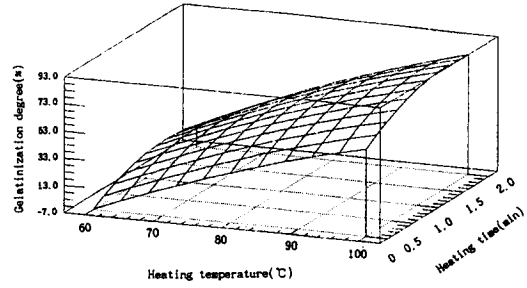


Fig. 10. Effect of heating temperature and heating time on the gelatinization degree of waxy corn starch dough with 52% moisture content

죽의 수분함량이 36% 일 때 반죽의 호화도가 25% 정도까지, 수분함량 40% 일 때는 37%까지, 수분함량 44% 일 때는 46%까지, 수분함량 48% 일 때는 54%까지, 수분함량 52% 일 때는 71%까지 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 3차 표면 반응으로 볼 때도 기울기의 차이는 있지만 실험조건으로 설정된 가열온도와 가열시간내에서는 안부점(saddle point)과 같은 최고점을 나타내지 않고 모두 반죽의 호화도가 증가하는 경향을 보여주었다.

Waxy corn starch 반죽 : Waxy corn starch 반죽을 수분함량(X_1) 36~52%, 가열온도(X_2) 60~100°C, 가열시간(X_3) 0~2분까지 5가지 수준으로 하여 호화도를 측정하고 반응표면 회귀방정식을 구한 결과는 아래와 같다.

$$Y = 32.617 + 12.535 X_1 + 20.470 X_2 + 8.608 X_3 + 4.093 X_1^2 + 13.550 X_1 X_2 - 4.467 X_2^2 + 1.560 X_1 X_3 + 2.160 X_2 X_3 - 9.527 X_3^2 \quad (R^2 = 0.9621)$$

위와 같은 회귀 방정식에서 X_1 , X_2 , X_3 의 독립변수를 하나씩 고정시켜 가면서 구한 2차 반응표면 polynomial 식을 STATGRAPHIC에서 3차 표면반응으로 나타내었다. 역시 전체적인 호화도 경향을 보기 위하여 X_1 (수분함량)을 36%, 40%, 44%, 48%, 52%로 각각 고정시키면서 나타낸 contour diagram 및 3차 표면반응은 대표적으로 Fig. 8, 9, 10과 같다. 각각의 그림들을 보면 주어진 가

열온도와 가열시간 내에서 반죽의 수분함량이 36% 일 때 반죽의 호화도가 34% 정도까지, 수분함량 40% 일 때는 41%까지, 수분함량 44% 일 때는 60%까지, 수분함량 48% 일 때는 71%까지, 수분함량 52% 일 때는 90%까지 호화도가 증가하는 경향을 나타내었다. 동일한 호화 조건일 때 앞에서 설명한 반죽의 물성 측정시 호화도 변화 등과 같은 결과에서와 마찬가지로 corn starch보다 waxy corn starch 반죽이 10~20% 정도 더 호화되는 것을 알 수 있었다. 또한 3차 표면 반응으로 볼 때도 기울기의 차이는 있지만 실험조건으로 설정된 가열온도와 가열시간내에서는 corn starch 반죽과 마찬가지로 안부점을 나타내지 않고 모두 반죽의 호화도가 증가하는 경향을 보여주었다.

반죽의 호화도에 대한 속도론적 해석

Corn starch와 waxy corn starch 반죽의 반응표면 회귀방정식으로 부터 호화도를 계산하여 호화정도(α : extent of gelatinization)값을 구한 결과는 Table 3, 4와 같다. Table 3, 4에서 값이 0인 것은 호화도가 0라는 것을 의미하는 것이 아니라 생전분(raw starch)에서 효소측정법으로 측정되는 약 10~11% 정도의 호화도를 기준으로 할 때 그 보다 더 이상 호화되지 않았기 때문에 호화정도를 0으로 나타내었다. 또한 0.5분 이내에 반죽의 급격히 호화되기 때문에 0.17분(10초)과 0.33분(20초)에서 추가적으로 호화도를 측정하여 가열 초기 호화도 변화를 보다 정확하게 예측해 보고자 하였다. Table 3의 corn starch 반죽의 경우 가장 호화가 많이 일어날 수 있는 수분함량 52%, 가열온도 100°C, 가열시간 2.0분에서 α 값이 0.490으로 최초보다 49%나 더 호화되는 것으로 나타났으며, Table 4의 waxy corn starch 반죽은 위와 같이 가장 호화가 많이 일어날 수 있는 조건에서 값이 0.605로 최초보다 60%나 더 호화되는 것으로 나타났다. α 값의 변화는 수분함량에 따라 거의 비슷한 경향을 보여주었는데 대표적으로 수분함량 52%에서 가열온도와 가열시간에 따른 α 값의 변화를 보면 Fig. 11, 12와 같다. Fig. 11, 12에서 보면 가열온도 60°C에서는 가열시간이

Table 3. Values of extent of gelatinization of corn starch dough

Moisture content(%)	Heating temp.(°C)	Heating time(min)						
		0	0.17	0.33	0.5	1.0	1.5	2.0
36	60	0 ¹⁾	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.012	0.016	0.019	0.030	0.035	0.037
	80	0	0.026	0.041	0.053	0.082	0.101	0.114
	90	0	0.053	0.082	0.104	0.135	0.149	0.159
	100	0	0.068	0.101	0.125	0.155	0.163	0.169
40	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.013	0.019	0.024	0.043	0.063	0.071
	80	0	0.058	0.086	0.103	0.162	0.185	0.197
	90	0	0.080	0.125	0.149	0.198	0.217	0.233
	100	0	0.115	0.179	0.220	0.244	0.249	0.258
44	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.020	0.031	0.039	0.060	0.077	0.091
	80	0	0.064	0.098	0.120	0.195	0.230	0.237
	90	0	0.125	0.201	0.240	0.280	0.296	0.308
	100	0	0.146	0.235	0.281	0.301	0.325	0.337
48	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.028	0.040	0.049	0.077	0.101	0.118
	80	0	0.098	0.148	0.181	0.246	0.271	0.286
	90	0	0.161	0.245	0.303	0.351	0.371	0.380
	100	0	0.180	0.271	0.347	0.377	0.394	0.400
52	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.027	0.041	0.050	0.090	0.134	0.142
	80	0	0.099	0.150	0.188	0.274	0.327	0.345
	90	0	0.199	0.298	0.371	0.413	0.433	0.446
	100	0	0.237	0.358	0.446	0.476	0.483	0.490

¹⁾: 0 means no difference in gelatinization degree between raw starch and treated starch.

Table 4. Values of extent of gelatinization of waxy corn starch dough

Moisture content(%)	Heating temp.(°C)	Heating time(min)						
		0	0.17	0.33	0.5	1.0	1.5	2.0
36	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.011	0.016	0.020	0.029	0.038	0.043
	80	0	0.045	0.068	0.082	0.126	0.146	0.162
	90	0	0.069	0.103	0.126	0.166	0.196	0.206
	100	0	0.089	0.138	0.171	0.189	0.209	0.217
40	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.017	0.025	0.031	0.052	0.068	0.076
	80	0	0.080	0.117	0.134	0.191	0.217	0.230
	90	0	0.125	0.181	0.215	0.262	0.280	0.286
	100	0	0.146	0.221	0.273	0.297	0.306	0.313
44	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.026	0.036	0.043	0.066	0.089	0.107
	80	0	0.088	0.133	0.163	0.240	0.265	0.269
	90	0	0.162	0.242	0.306	0.349	0.364	0.370
	100	0	0.190	0.291	0.360	0.379	0.391	0.400
48	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.033	0.049	0.061	0.098	0.119	0.132
	80	0	0.136	0.216	0.259	0.344	0.365	0.379
	90	0	0.218	0.338	0.403	0.464	0.483	0.492
	100	0	0.247	0.367	0.446	0.489	0.503	0.511
52	60	0	0	0	0	0	0	0
	70	0	0.040	0.061	0.074	0.119	0.156	0.175
	80	0	0.175	0.269	0.331	0.447	0.475	0.489
	90	0	0.269	0.409	0.511	0.559	0.583	0.593
	100	0	0.290	0.450	0.559	0.583	0.602	0.605

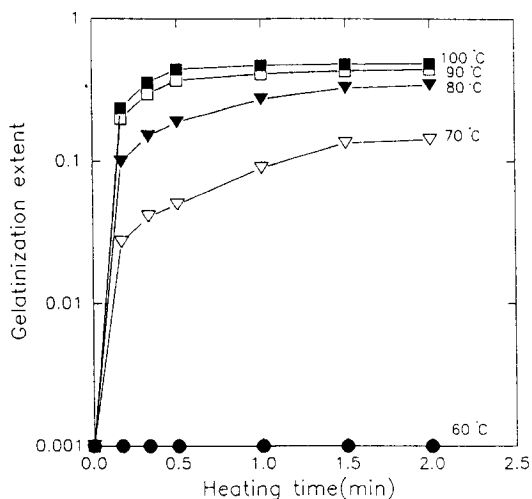


Fig. 11. Changes in extent of gelatinization of corn starch dough with 52% moisture content during heating

증가하더라도 α 값의 변화가 없어서 호화가 일어나지 않고 있으며, 가열온도 70°C와 80°C에서는 가열시간 0.5분 이내에서 비교적 빠른 속도로 반죽이 호화되고 가열시간이 그 이상으로 증가할 때 반죽의 호화가 조금씩은 진행되지만, 90°C 이상의 가열온도에서는 가열시간 0.5분 이내에 반죽의 호화가 급속하게 거의 완결되고 그 이상으로 가열시간이 증가하더라도 더 이상의 호화는 일어나지 않는 것으로 나타났다. 물론 전분의 호화에 필요한 수분함량이 반죽과 같이 제한된 상태에서는 이용할 수 있는 수분을 모두 이용하여 호화가 진행되는 것이지만 가열온도에 따라 반죽의 호화속도는 모두 다르게 나타났다. 이와 같은 현상은 Blanshard⁽³⁷⁾가 밀전분의 호화 과정을 mild swelling에 의한 1단계와 extensive swelling에 의한 2단계로 구분한 결과로 해석하여 위와 같은 반죽의 호화속도 결과를 가열시간 0~0.5분 사이의 1단계와 0.5~2.0분 사이의 2단계로 구분하여 회귀직선식으로부터 수분함량과 가열 온도에 따른 반응속도 상수(k : reaction rate constant)를 구하여 비교한 결과는 Table 5와 같다. Table 5에서 반죽의 호화가 거의 완결되는 0.5분 이내의 1단계에서 반응속도 상수를 비교하여 보면 수분함량과 가열온도가 증가할 수록 k 값은 증가하여 반죽의 호화가 수분함량이 높고, 가열온도가 높을 수록 더욱 빨리 진행되는 것으로 나타났으며, 동일조건에서는 전체적으로 corn starch 반죽보다 waxy corn starch 반죽의 k 값이 더 크게 나타나 waxy corn starch 반죽이 더 빨리 호화되는 것으로 나타났다. 또한 반죽의 호화가 거의 완결되는 1단계에서 가열온도에 따른 반응속도 상수의 변화는 수분함량에 따라 모두 같은 경향을 보여 주었으므로 각각의 수분함량에서 가열온도에 따른 반응

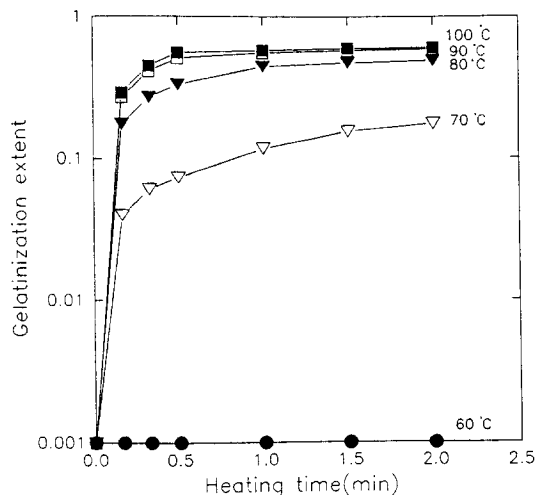


Fig. 12. Changes in extent of gelatinization of waxy corn starch dough with 52% moisture content during heating

속도상수식들을 구하여 정리한 결과는 Table 6에 나타내었다.

한편, 위와 같은 중간수분계 반죽의 호화특성을 수분함량 80~90% 이상의 고 수분계 corn starch와 waxy corn starch의 호화특성과 비교하여 보면, 고 수분계의 경우 Fig. 1, 2, 3, 4에서 나타난 것처럼 amylograph에 의한 호화개시온도가 63~67°C 범위이고⁽³⁸⁾, DSC에 의한 호화개시온도는 66~70°C 범위로 보고되고 있다⁽³⁹⁾. 또한 Liu 등⁽⁴⁰⁾은 수분함량이 충분한 상태(excess water)에서 corn starch를 호화시킬 때 가열온도에 따른 전분 입자의 전자 현미경 관찰 결과에서 보면 60°C에서는 전분 입자 형태가 거의 변화를 일으키지 않았으며, 64°C에서는 전분입자가 호화되기 직전의 수분흡수에 의해 크게 팽윤된 상태였고, 80°C에서는 상당히 호화되어 전분입자끼리 풀어져 젤 구조를 형성한다고 보고하였다. 따라서 고 수분계의 전분도 중간 수분계의 반죽과 마찬가지로 가열온도 60°C에서는 가열시간이 충분하더라도 거의 호화가 일어나지 않음을 알 수 있었다. 호화속도에 대한 것을 비교하여 보면 중간 수분계의 반죽은 호화온도 이상의 가열온도로 충분히 가열시킬지라도 전분 호화에 필요한 수분함량이 제한되어 있기 때문에 호화에 이용할 수 있는 수분함량까지는 비교적 빠른 속도로 호화되지만 가열 시간이 0.5분 이상으로 증가하여도 더 이상의 호화는 거의 일어나지 않았다.

고 수분계의 전분은 Lund⁽⁴¹⁾의 연구결과에서 보면 호화온도 이상으로 가열할 때 corn과 waxy corn starch 호화는 전분입자들의 무정형 영역이 가열 초기에 빠른 호화속도로 급속히 호화되고, 결정성 영역의 호화는 초기보다 느린속도로 진행되어 보통 2단계의 호화속도로

Table 5. Reaction rate constants of the gelatinization stage of corn and waxy corn starch doughs

Moisture content(%)	Heating temp.(°C)	Reaction rate constant(k, min ⁻¹)			
		Corn starch dough		Waxy corn starch dough	
		1st stage	2nd stage	1st stage	2nd stage
36	60	0	0	0	0
	70	0.038	0.012	0.040	0.015
	80	0.106	0.041	0.164	0.053
	90	0.208	0.037	0.252	0.051
	100	0.250	0.029	0.342	0.031
40	60	0	0	0	0
	70	0.048	0.031	0.062	0.030
	80	0.206	0.063	0.268	0.064
	90	0.298	0.026	0.430	0.047
	100	0.440	0.025	0.546	0.027
44	60	0	0	0	0
	70	0.078	0.035	0.086	0.043
	80	0.240	0.078	0.326	0.071
	90	0.480	0.045	0.612	0.043
	100	0.562	0.037	0.720	0.027
48	60	0	0	0	0
	70	0.098	0.046	0.122	0.047
	80	0.362	0.070	0.518	0.080
	90	0.606	0.053	0.806	0.059
	100	0.694	0.035	0.892	0.043
52	60	0	0	0	0
	70	0.100	0.061	0.148	0.067
	80	0.376	0.105	0.662	0.105
	90	0.742	0.050	1.022	0.055
	100	0.892	0.029	1.118	0.031

Table 6. Regression equations between reaction rate constant(k) and heating temperature(T) of corn and waxy corn starch doughs in 1st gelatinization stage

Moisture content(%)	Regression equation	
	Corn starch dough	Waxy corn starch dough
36	logk = 8.8077 - 3.4801 × 10 ³ (1/T) (r ¹⁾ = -0.9727)	logk = 9.7846 - 3.7912 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9518)
40	logk = 10.0922 - 3.8690 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9527)	logk = 10.2164 - 3.8707 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9453)
44	logk = 9.6181 - 3.6466 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9664)	logk = 10.3392 - 3.8698 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9544)
48	logk = 9.4269 - 3.5361 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9433)	logk = 9.6149 - 3.5601 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9236)
52	logk = 11.1140 - 4.1226 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9520)	logk = 10.1195 - 3.7090 × 10 ³ (1/T) (r = -0.9064)

¹⁾r: Correlation coefficient

호화가 진행된다고 하였다. 그러나 90°C 이상의 가열온도에서는 고 수분계 전분이 호화되기에 충분한 온도이므로 거의 1단계의 직선적인 호화 속도로 호화되어 중간 수분계 반죽이 가열 초기에 이용할 수 있는 수분함량 내에서 빨리 호화되고 그 이후는 더 이상의 호화가 진행되지 않는 것과 호화특성의 차이를 나타내었다. 이상과 같은 결과를 보면 수분함량이 충분한 고 수분계의 전분은 호화온도 이상으로 가열시 90°C 이상의 가열온도에서는 1단계의 직선적인 호화 속도로 호화되고 보다 낮은 온도에서는 가열 초기에 급속히 호화되고 가열시간이 증가할 수록 느린 호화속도라도 호화가 계속 진행되지만,

중간 수분계 반죽은 호화에 필요한 수분함량이 제한된 상태이므로 이용할 수 있는 수분함량까지는 전분입자의 부정형 영역이 가열초기에 빨리 호화되나 그 이후의 결정성 영역의 호화는 가열온도와 가열시간이 충분하여도 부족한 수분함량 때문에 더 이상의 호화가 거의 진행되지 않는 것으로 판단되었다.

요 약

Corn starch와 waxy corn starch를 사용하여 중간 수분계의 수분함량으로 반죽을 제조하고 수분함량과 가

열온도, 가열시간에 따른 전분 반죽의 호화양상을 밝혀 보고자 하였다.

Corn starch와 waxy corn starch의 amylograph 호화 특성은 1% CMC를 첨가하여 측정된 호화개시 온도가 모두 약 64°C로 나타났다. DSC특성은 corn starch호화 개시 온도가 68.15°C, 최대호화온도가 74.01°C, 호화종결 온도가 85.65°C, 호화엔탈피는 3.2 cal/gram이었으며, waxy corn starch의 호화개시온도는 68.24°C, 최대호화 온도 75.43°C, 호화종결온도 93°C, 호화엔탈피는 4.2 cal/gram으로 나타났다.

수분함량(X_1) 36~52%, 가열온도(X_2) 60~100°C, 가열 시간(X_3) 0~2.0분으로 가열시 corn starch와 waxy corn starch 반죽의 호화도(Y) 변화를 실험계획법으로 조사한 반응표면 회귀 방정식은 corn starch 반죽의 경우

$$Y = 28.659 + 8.638 X_1 + 15.675 X_2 + 7.770 X_3 - 1.620 X_1^2 + 10.790 X_1 X_2 - 4.220 X_2^2 + 0.510 X_1 X_3 + 1.980 X_2 X_3 - 6.850 X_3^2 \quad (R^2 = 0.9714)$$

이었고 waxy corn starch 반죽의 경우는

$$Y = 32.617 + 12.535 X_1 + 20.470 X_2 + 8.608 X_3 + 4.093 X_1^2 + 13.550 X_1 X_2 - 4.467 X_2^2 + 1.560 X_1 X_3 + 2.160 X_2 X_3 - 9.527 X_3^2 \quad (R^2 = 0.9621)$$

이었다. 즉 수분함량과 가열온도, 가열시간이 증가할 수록 반죽의 호화도는 모두 증가하는 경향을 나타내었고 같은 조건에서는 waxy corn starch가 corn starch 반죽 보다 10~20% 정도 더 호화되는 것을 알 수 있었다.

Corn starch 와 waxy corn starch 반죽의 호화 속도를 보면 가열온도 70°C와 80°C에서는 가열시간 0.5분 이내에서 비교적 빠른 속도로 반죽이 호화되고 가열시간이 그 이상으로 증가할 때도 반죽의 호화가 약간은 진행되지만 90°C 이상의 가열온도에서는 가열시간 0.5분 이내에 반죽의 호화가 급속히 일어나고 가열 시간을 증가시켜도 더 이상의 호화는 일어나지 않았다. 같은 조건에서는 waxy corn starch 반죽의 호화 속도가 corn starch보다 더 빠른 것으로 나타났다. 대표적으로 52% 수분함량에서 반응속도상수(k)와 가열온도(T)사이의 관계식은 corn starch의 경우 $\log k = 11.1140 - 4.1226 \times 10^4(1/T)$, waxy corn starch의 경우 $\log k = 10.1195 - 3.7090 \times 10^3(1/T)$ 이었다.

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)
- Levine, H. and Slade, L.: Influence of the glassy and rubbery states. In *Dough Rheology and Baked Product Texture*, Faridi, H. and Faubion, J.M.(ed), AVI Pub. Co., New York (1990)
- 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)
- Matsunaga, 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)
- 이부용, 목철균, 이철호: DSC에 의한 전분의 Endothermic peak와 효소분석법에 의한 호화도 비교. 한국식품과학회지, **25**, 400 (1993)
- Faubion, J.M.: Dough rheology (Its benefits to cereal chemists). In *Fundamentals of Dough Rheology*, Faridi, H. and Faubion, J.M.(ed), American Association of Cereal Chemist Inc., Minnesota (1986)
- Linko, P., Linko, Y.Y. and Olkku, J.: Extrusion cooking and bioconversions. *J. Food Eng.*, **2**, 243 (1983)
- Harper, J.M.: Extrusion processing of food. *Food Technol.*, **32**, 67 (1978)
- Hauck, B.W.: Is the single screw extruder about to become a dinosaur?. *Petfood Industry*, **30**, 16 (1988)
- 이부용, 이창호, 이철호: 전분반죽의 점도에 미치는 수분함량의 영향. 한국식품과학회지, 부고중 (1995)
- Amylograph Handbook*: American Association of Cereal Chemists Inc., Minnesota, p.5 (1980)

23. Donovan, J.W., Lorenz, K. and Kulp, K.: Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starch. *Cereal Chem.*, **60**, 381 (1983)
24. 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)
25. Biliaderis, C.G., Maurice, T.J. and Vose, J.R.: Starch gelatinization phenomena studied by differential scanning calorimetry. *J. Food Sci.*, **45**, 1669 (1980)
26. 한원식: 농업과 생물학 연구를 위한 통계적 방법. 자유아카데미, 서울, p.352 (1990)
27. 한국공업표준협회 교재편찬위원회: 초능실험계획법. 10 판, 한국공업 표준협회, 서울, p.206 (1985)
28. SAS Institute: *SAS/STAT User's Guide Release 6.03* ed., SAS Institute Inc., USA (1988)
29. Statical Graphics Corporation: User's guide. *Statgraphics*. Statistical Graphics System. STSC Inc., USA (1987)
30. Suzuki, K., Kubota, K., Omichi, M. and Hosaka, H.: Kinetic studies on cooking of rice. *J. Food Sci.*, **41**, 1180 (1976)
31. Suzuki, K., Aki, M., Kubota, K. and Hosaka, H.: Studies on cooking rate equations of rice. *J. Food Sci.*, **42**, 1545 (1977)
32. Kubota, K., Hosokawa, Y., Suzuki, K. and Hosaka, H.: Studies on the gelatinization rate of rice and potato starches. *J. Food Sci.*, **44**, 1394 (1979)
33. Bakshi, A. and Paulsingh, R.: Kinetics of water diffusion and starch gelatinization during rice parboiling. *J. Food Sci.*, **45**, 1387 (1980)
34. Silva, C.A.B., Bates, R.P. and Deng, J.C.: Influence of pre-soaking on black bean cooking kinetics. *J. Food Sci.*, **46**, 1721 (1981)
35. Lee, S.Y., Cho, H.Y., Kim, S.K., Lee, S.K. and Pyun, Y.R.: Rheological properties of gelatinization of rice starch. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 273 (1984)
36. Mok, C.K., Lee, S.H., Nam, Y.J. and Min, B.Y.: Kinetics study on the gelatinization of barley starch. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 409 (1985)
37. Blanshard, J.M.V.: Physicochemical aspects of starch gelatinization, In *Polysaccharides in Food*, Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J.R.(ed), Butterworth, London, p. 213 (1979)
38. Shojiro, T.: Analysis on pasting properties of corn and waxy corn starches. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **35**, 748 (1988)
39. Henry, F.Z.: Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. In *Stach Chemistry and Technology*, Whistler, R.L., BeMiller, J.N. and Paschall, E.F.(2nd ed.), Academic Press Inc., London, p.185 (1984)
40. Liu, J.M. and Zhao, S.L.: Scanning electron microscope study on gelatinization of starch granules in excess water. *Starch*, **42**, 96 (1990)
41. Lund, D.: Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, **20**, 249 (1984)

(1995년 4월 20일 접수)