

## 떡노화에 대한 전분분해효소류의 효과

송재철<sup>†</sup> · 박현정<sup>\*</sup>

울산대 생활과학부

<sup>\*</sup>다손푸드팜

## Effect of Starch Degradation Enzymes on the Retrogradation of a Korean Rice Cakes

Jae-Chul Song<sup>†</sup> and Hyun-Jeong Park<sup>\*</sup>

College of Human Ecology, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

<sup>\*</sup>Dason Foodpharm Corp., Ulsan 681-200, Korea

### Abstract

In this study, enzymes were investigated as an antistaling agent for a Korean rice cake. Thermograms by a DSC demonstrated that the gelatinization-onset temperature of the Korean rice cake was at its lowest temperature of 71.1°C with the GP (glucoamylase+pullulanase) treatment, followed by  $\beta$ -amylase and  $\alpha$ -amylase. The gelatinization peak temperature of the Korean rice cake with enzyme treatment was relatively lower compared to the control. Furthermore, the Korean rice cake with GP treatment showed the lowest peak temperature. Melting enthalpy of the Korean rice cake increased with the enzyme treatment, with  $\alpha$ -amylase, followed by  $\beta$ -amylase and GP. Melting enthalpy of the Korean rice cake with GP treatment was significantly lower compared to the  $\beta$ - and  $\alpha$ -amylase treatment. Recrystallinity in the case of GP treatment was also significantly lower than control. The range of Avrami exponent ( $n$ ) was 0.90~1.20 and the time constant of retrogradation ( $1/k$ ) of the Korean rice cake crystalline decreased in the following order: GP,  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase and control. Textural characteristics of the Korean rice cake with enzyme treatment differed greatly from that of control. The  $L^*$  values of all the Korean rice cakes made without  $\beta$ -amylase decreased and the  $a^*$  values were significantly different at  $p<0.05$ . The GP treatment altered the  $b^*$  value toward blue color, whereas  $\beta$ - and  $\alpha$ -amylase changed to the direction to yellow color. In sensory evaluation, the Korean rice cake with enzyme treatment showed higher evaluation compared to control.

**Key words:** starch, degradation enzymes, Korean rice cakes

### 서론

전분의 노화에 관한 연구는 보통 전분겔을 대상으로 실시한다. 즉 전분내의 아밀로오스와 아밀로펙틴의 팽윤, 결정화를 통한 물리적 변화를 중심으로 하는데 주로 저장초기에는 아밀로오스가, 후기에는 아밀로펙틴이 관여하는 것으로 알려져 있다. 특히 아밀로펙틴의 분자크기, 가지점의 수, 사슬 길이가 노화에 영향을 미치며 전분의 hydroxyl group와 hydrogen acceptor site를 가지고 있는 전분분자들 사이의 수소 결합이 노화에도 영향을 미친다고 한다(1). 또 helical 구조를 유지하고 있는 전분분자간의 결합 파괴로 인한 결합수의 소실로 인한 분자간의 재배열은 새로운 응집효과를 증폭시켜 전분의 노화를 더욱 촉진시킨다(1). 이러한 전분노화를 촉진하는 인자들은 매우 다양하지만 알려진 것으로는 전분분자의 형태와 크기를 비롯하여 아밀로오스와 아밀로펙틴의 함

량, 전분의 농도, 수분함량, 온도, pH, 염류 또는 이온의 함량 등이 관여하고 있다(1,2).

이러한 전분의 노화는 전분질 재료를 주원료로 하는 모든 제품에 저장상 품질저하를 야기시키고 있는데 그 가운데 가장 미해결된 부분이 떡종류의 굳기이다. 그 동안 떡의 노화를 방지하기 위하여 많은 연구자들이 노력하였으나 아직도 문제를 해결하지 못하고 있다. Baker와 Rayas-Duarte(3)는 glucose, sucrose, fructose 등과 같은 당류를, Wang과 Jane(4)은 glucose, fructose, maltose, sucrose, maltodextrin 등을, Shin 등(5)은 당알콜류를, Kwon과 Kim(6)은 유지류를, Kang 등(7)은 식이섬유류를, Mun 등(8)과 Jang 등(9)은 유화제를, Son 등(10)은 올리고당을, Sohn과 Lee(11)는 효소류 등을 사용하여 떡의 노화를 방지하였다. 또 떡에 탄수화물류(dextrin, syrup, glucose, sucrose, 12), starch acetate, hydroxyprophy starch 등 변형전분(13), carrageenan, agar 등

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail: jcsong2002@yahoo.co.kr  
Phone: 82-52-259-2370, Fax: 82-52-259-2370

hydrocolloids(14), vegetable hydrolysis protein(12) 등을 첨가하기도 하였으며 찹보리가루(15), octenyl starch, sodium succinate와 maltose, maltotetraose, isomalto oligosaccharide(16), polyphosphate용액 첨가(17) 등으로 문제를 해결하고자 하였다. 특히 인지질이나 유화제, 계면활성제 등의 아밀로오스, 아밀로펙틴과의 복합체를 형성 또는 가수분해에 의한 노화 억제 등은 일부 떡류의 균기를 해결하는데 영향을 주는 것으로 알려져 있지만 이 경우에도 당류의 역할을 병용하여야 하였다. 결국 찹쌀을 사용하는 방법 이외에는 떡의 저장, 유통과정에서 일어나는 떡의 노화를 방지하는데는 문제를 남겨두고 있는 실정이다.

보통 떡은 경시적으로 기호도가 급격히 떨어지는데 가공 후 실온 방치시 5시간이 경과하면 굳어지기 시작하고 24시간이 지나면 떡을 처음 그대로의 감각으로 먹을 수 없게 된다. 본 연구팀은 전분의 노화로 인해 품질에 많은 문제점을 부여하고 있는 가공품 중 가래떡에 관한 연구를 계속적으로 수행하면서 아직도 해결되지 않고 있는 노화도를 저하시키기 위해 고분자 전분을 분해시킬 수 있는 효소류를 대상으로 떡의 노화관계를 검토하였다(12-14,18-20). 그 이유는 효소류는 전분의 결합을 분해시켜 고분자를 저분자화하고 저분자화된 분자간의 상호 반응에 거의 관여하지 않으므로 분자간의 재결합과 수분의 유리를 방지하여 이론적으로 분자간 응집현상을 억제하는데 관여하기 때문이다. 따라서 효소류의 떡 노화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 객관적 기계적 측정을 비롯하여 주간적 관능성과 표면의 색깔, 시차주사열량기를 이용한 저장 중의 전분 재결정 정도, 용융면적의 변화, Avrami식을 이용한 노화속도 등을 측정하여 최종적으로 효소의 노화억제 여부를 검토하였다.

재료 및 방법

재료 및 떡의 제조

떡의 제조 원료는 시중에서 사용되고 있는 멥쌀(아끼바레계, 한림 농협쌀)을 사용하고 효소제제는 내열성  $\alpha$ -amylase(activity 120 KNU/g, Termamyl 120LtypeLS, Novo Nordisk, Denmark), 이열성  $\beta$ -amylase(activity 1,500 DP<sup>o</sup>/mL, Spezyme BBA1500, Genenco International Co., USA), 복합 내열성 효소인 glucoamylase + pullulanase(GP, activity 180 U/g as a glucoamylase, Ultradex<sup>TM</sup> 990CR, Enzyme Biosystem Co., USA) 등을 사용하였다. 효소류를 사용한 것은 저장 중 효소의 전분결합에 대한 분해여부가 노화에 영향을 미칠 것으로 생각되었는데 첨가량은 효소별로 다르게 팽윤 전 쌀 함량에 대하여  $\alpha$ -amylase는 0.0004%,  $\beta$ -amylase는 0.31%, GP는 0.62%로 사용하였다. 그 이유는  $\alpha$ -,  $\beta$ -amylase를 GP와 같은 양 첨가하였을 경우  $\beta$ -amylase 첨가 떡의 경우 떡이 너무 물러서(水樣化) 조직 측정이 불가능하여 첨가량을 1/2로 줄였으며,  $\alpha$ -amylase의 경우는 떡의 조직이 완

전히 녹은 상태로 변하므로 첨가 농도만을 검토한 결과 0.0004%가 적당한 것으로 판정되어 최종적으로 첨가량을 결정하였다.

실험에 사용한 떡의 종류는 현재 소비가 많고 유통상 노화로 인한 문제가 많이 제기되어 연구필요가 있는 떡볶이떡을 선택하였다(이하 떡이하 칭함). 떡은 쌀 500g(수화전 쌀가루의 수분함량 13.9%, 단백질 6.8%, 총 amylose 17.8%)을 상온의 물에 12시간 침지한 후 건져 낸 다음 이를 roll grinder를 이용하여 분쇄, 쌀가루로 만들었다. 반죽은 쌀가루 중량비의 25%에 해당하는 70°C 온수를 사용하였으며 이 때 효소류를 첨가하여 균일하게 반죽하고 효소를 충분히 반응하도록 정치하였다. 이것을 수증기로 30분간 증자하여 호화시켰다. 호화시킨 것은 압출성형기(Multifunctional extruder, 동아산업, 한국)를 이용하여 떡 샘플(지름 1.5 cm×길이 10 cm)을 만들고 약 30분가량 식혀 실온(20°C)이 되었을 때 폴리에틸렌 랩(polyethylene wrap)으로 포장, 4일간 저장하면서 시료로 사용하였다.

노화도 측정

노화도 측정은 열특성을 이용하였는데 시차주사열량기(DSC, differential scanning calorimeter, 2910 module, TA Instruments, Inc., USA)를 이용하였다. 시차주사열량기를 이용한 떡의 열특성은 떡을 10 mg으로 절단하여 알루미늄시료팬에 넣고 2시간동안 방치하여 시료를 균일하게 한 후 10°C/min의 가열속도로 20°C에서 180°C까지 가열하여 호화개시 온도, 최고호화온도와 용융enthalpy를 결정하였다(21). 재결정도(recrystallinity, %)는 떡의 초기용융 enthalpy에 대하여 재결정한 떡의 용융enthalpy를 고려하여 다음과 같이 결정하였다(22,23).

$$\text{재결정도(Recrystallinity \%)} = (\Delta H \text{ for retrograded one} / \Delta H \text{ for initial one}) \times 100.$$

본 연구는 보다 확실한 노화정도를 측정하기 위하여 경도를 측정한 자료를 Avrami식에 적용하여(24,25) 저장 중의 노화속도를 산출하였는데 그 식은 다음과 같다.

$$\theta = \exp(-kt^n) \tag{1}$$

$\theta$ : t시간후 남아있는 비결정부분, k(day<sup>-n</sup>)

k: 속도상수

n: Avrami지수(exponent)

t: 저장기간(day),

$$\theta = (E_L - E_t) / (E_L - E_0) = \exp(-kt^n) \tag{2}$$

(단, E<sub>0</sub>: 초기 노화도, E<sub>t</sub>: t시간후의 노화도, E<sub>L</sub>: 최대 노화도(상온에서 15일간 저장한 후 값))

상기 식에서 자연로그와 상용로그를 차례로 취하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln(E_L - E_t) / (E_L - E_0) = -kt^n, \log(-\ln(E_L - E_t) / (E_L - E_0)) = \log k + n \log t \tag{3}$$

따라서 상기 식에서 속도상수  $k$ 는 식의 절편으로, 결정화 양상을 나타내는 Avrami exponent  $n$ 는 식의 기울기로부터 각각 구하여 떡의 노화특성을 규명하는데 이용하였다.

#### 조직감, 관능성과 표면색깔 검토

떡의 조직감을 측정하기 위해 Texture Analyser(Stable Micro Systems Co. Ltd., TA-XT2, England)를 이용하였다. 모든 측정은 post-test speed: 10.0 mm/s, pre test speed: 10.0 mm/s, test speed: 5.0 mm/s, force units: grams, strain: 50%, distance format: strain, time: 0.01s, trigger force: 5 g 조건에서 행하였으며 2회 반복압착시험을 택하여 그 평균치를 채택하였다. 시료를  $\phi 1.5 \times 1$  cm로 절단하여 직경이 5 cm인 원통형 plunger를 이용하여 force-time curve를 얻고 경도(hardness, 또는 견고성), 탄력성(springness), 응집성(cohesiveness), 검성(gumminess), 씹힘성(chewiness) 등을 구하였다. 실험결과는 경시적인 조직감 변화를 쉽게 이해하기 위하여 조직변화율(change rate of texture)로 표시하였는데 조직변화율은 4일간의 조직분석치의 차이를 처음 조직분석치로 나눈 값을 백분율 %로 나타내었다.

또 본 연구에서는 주관적으로 관능성을 보다 정확하게 측정하기 위하여 관능능력평가를 통과한 사람(Spearman의 순위상관계수 0.85이상)을 관능검사요원으로 선발, 측정하게 하여 재현성을 높였다. 관능적 평가내용은 떡의 상품성을 고려하여 색깔(color), 맛(taste), 표면끈기(cohesiveness), 경도(hardness), 점탄성(viscoelasticity), 그리고 전반적인 기호성(overall acceptability) 등을 7점 채점법(7점: 매우 양호, 1점: 매우 나쁨)으로 하여 3회 평균값을 떡의 관능특성을 서술적으로 묘사한 정량적 특성묘사시험법(quantitative description analysis, QDA)을 이용하여 도해하였다. 떡의 표면 색깔은 떡을 저장할 때 탈수로 인한 조직의 비틀림과 함께 상품으로 문제가 되고 있으므로 색도를 분석하였다. 색도는 색차계(Color Reader, CR-10, Minolta Co. Ltd., Japan)를 이용하여 시료의 색도를  $L^*$ [어둠(0)-밝음(100)],  $a^*$ [적색(60)-녹색(-60)],  $b^*$ [황색(60)-청색(-60)]값으로 나타내었고 3회이상 반복 측정하여 그 평균값으로 나타내었다. 색깔의 변화를 알기 쉽게 이해하기 위하여 색깔변화율을 결정하였는데 이것은 4일간의 색깔변화를 처음 값으로 나눈 것을 백분율로 나타내었다. 실험결과의 통계처리는 SPSS로 하였으며 효소종류를 달리 하여 분산분석으로 시료간 유의성을 분석하였다.

### 결과 및 고찰

#### DSC에 의한 떡의 노화도

떡의 노화도 측정에는 시차주사열량기(DSC, differential scanning calorimeter)를 이용하였다. 떡에 대한 DSC 열적 특성에 미치는 효소의 영향을 검토하기 위하여 DSC의 흡열 곡선상에 나타나는 호화개시온도( $T_o$ : onset temperature),

최대호화온도( $T_p$ : peak temperature), 그리고 용융엔탈피를 검토하였다. DSC 열특성은 전분과 같은 중합체의 용융이나 결정성의 변화같은 물리적 상태의 변화와 분자수준의 반응에서 생기는 열의 수치 즉 흡·발열반응의 enthalpy를 정량적으로 측정하여 전분의 호화와 노화과정 정도를 열역학적으로 해석한 것이다. 따라서 열특성은 떡의 전분구조를 주축으로 하는 다양한 결합력의 열에 대한 절단 또는 붕괴정도를 추측하는데 이용하는데 이 변화를 통해 수분과 전분분자간의 수소결합의 열반응에 대한 정보도 얻을 수 있다. Fig. 1은 효소를 처리한 떡의 효소떡의 호화개시온도를 나타낸 것이다. 그 결과 호화개시온도는 GP(glucoamylase+pullulanase)의 경우가  $71.1^\circ\text{C}$ 로 가장 낮고 그 다음이  $\beta$ -amylase,  $\alpha$ -amylase 순이었다. 그렇지만 GP를 제외하고는 호화개시온도에 크게 차이를 보이지 않았다. 실제 호화개시온도는 전분구조의 젤라틴화가 일어나는 임계온도인데 전분입자 자체의 강도, 다공성, 결정성영역의 성질과 크기 등에 따라 달라지는데 GP처리한 것이 호화개시온도가 가장 낮은 것은 이미 전분분자가 포도당단위로 다소 전환되어 전분분자 전체의 열에 대한 친화력이 컸기 때문으로 해석된다(26,27). 이와 같은 경향은 떡의 호화최대온도에서도 나타났다(Fig. 2). 대조구에 비해서 대부분 호화최대온도가 낮은 편인데 그 중 GP처리한 것이 가장 낮은 것으로 나타났다. 이것은 GP처리한 것이 이 열적(易熱的) 성질을 가지고 있기 때문에 호화된 후 전분분자들의 구조가 급격히 약화된 것으로 해석된다. 또 노화된 아밀로펙틴 결정질의 용융온도는 전분의 호화온도보다 수분에 의한 결정질부분의 가소화(可塑化)에 영향을 미칠 수 있는 전분입자 구조의 차이 때문으로 생각된다(28,29).

또 떡의 용융enthalpy는 GP,  $\beta$ -amylase,  $\alpha$ -amylase순으로 증가하였는데(Fig. 3) 이 결과는 호화개시온도와 최대호화온도에서 이미 관찰되었다. 다만 GP의 용융enthalpy값이 다른 경우보다 많이 낮다는 점이다. 일반적으로 떡의 경우 저장기간이 경과하여 전분분자들이 재결합하여 노화가 일어날 경우 용융enthalpy는 증가하게 되는데, 이것은 전분겔의

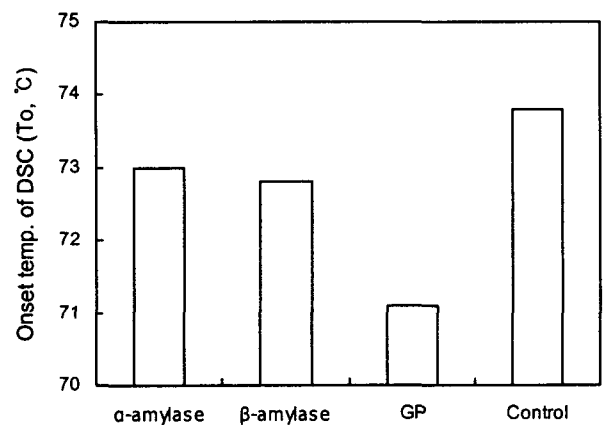


Fig. 1. Effects of various enzymes on the DSC melting characteristics of a Korean rice cake after 4 days.

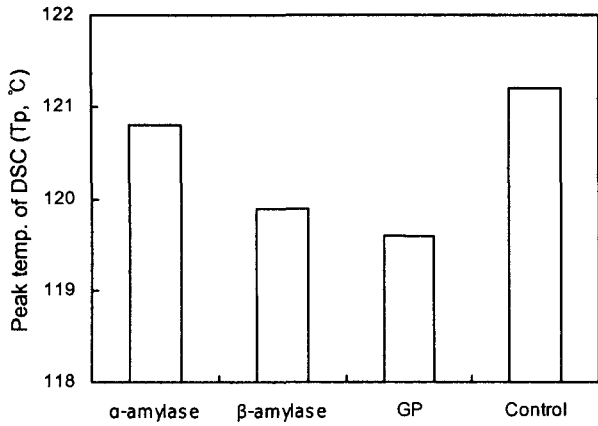


Fig. 2. Effects of various enzymes on the DSC melting characteristics of a Korean rice cake after 4 days.

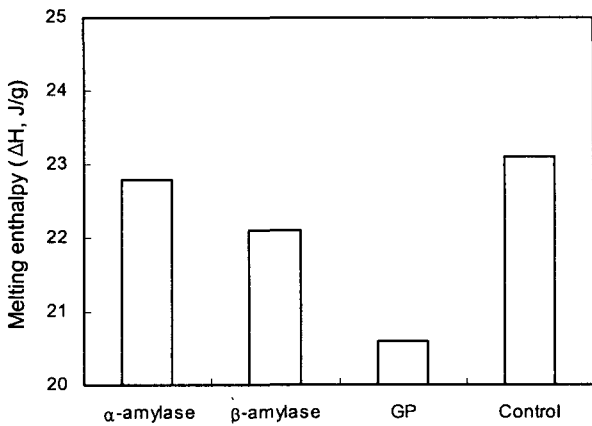


Fig. 3. Effects of various enzymes on the DSC melting characteristics of a Korean rice cake after 4 days.

결정화가 진행되었기 때문이다. 따라서 효소는 이 과정에서 다양한 전분겔의 결정화 즉 응집화(complex)를 저지하기 때문이다. 특히 떡을 저온에 저장할 경우에는 용융enthalpy의 요구가 더 크게 나타난다. 이러한 전분겔의 결정화는 실제 본 실험에서도 입증되었는데 재결정도는 대조구를 비롯하여

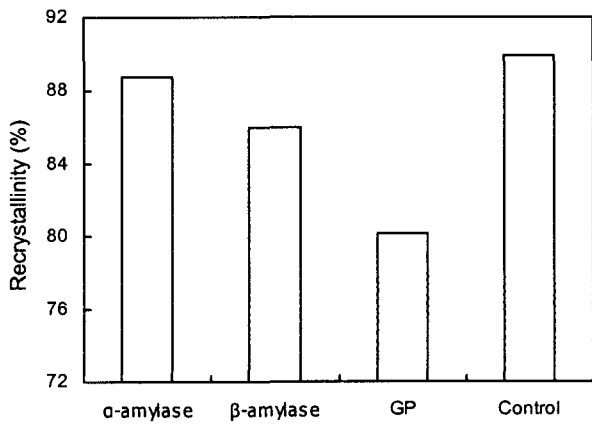


Fig. 4. Effects of various enzymes on the DSC melting characteristics of a Korean rice cake after 4 days.

다른 효소의 경우보다 GP의 값이 크게 낮은 것으로 나타났다(Fig. 4).

Avrami식을 이용한 떡의 노화속도

전분겔의 노화특성을 이해하는데 Avrami식을 많이 이용하고 있다(25). 우선 효소처리한 떡의 경시적 변화를 굳기변화로 측정하여 이를 근거로 노화특성을 결정하였다(Fig. 5, Fig. 6, Table 1). 첫째 Avrami 식으로부터 Avrami지수(n)를 구하였다. Avrami지수는 0.90~1.20범위에 있었으며 값의 변화는 크게 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 밥(1-5)이나

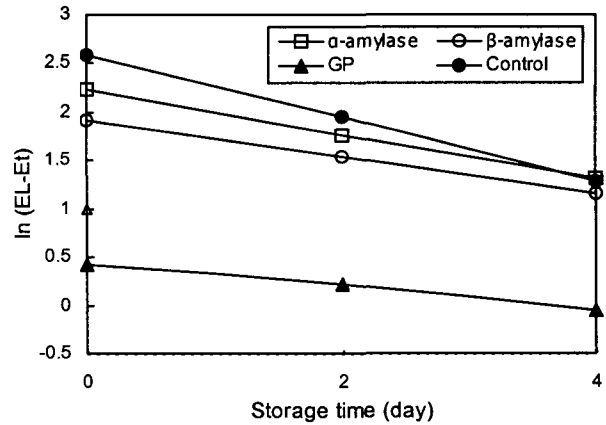


Fig. 5. Plot ln(EL-Et) vs time for the Korean rice cake formulated with various enzymes for 4 days.

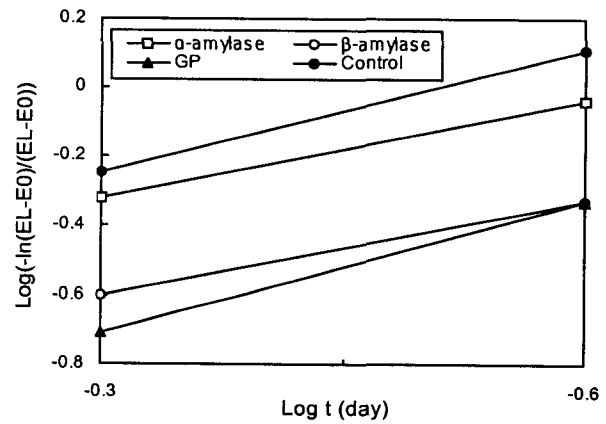


Fig. 6. Plot log(-ln(EL-Et)/(EL-E0)) vs log time for the Korean rice cake formulated with various enzymes for 4 days.

Table 1. Avrami exponent, rate constant and time constant of the Korean rice cake formulated with various enzymes for 4 days

	Avrami exponent(n)	Rate constant (k, day <sup>-n</sup> )	Time constant (1/k, day <sup>n</sup> )
α-Amylase	0.93	0.23	4.35
β-Amylase	0.90	0.19	5.26
GP <sup>1)</sup>	1.27	0.12	8.33
Control	1.20	0.33	3.03

<sup>1)</sup>Glucosylase + pullulanase.

쌀전분겔(1,13,14)에서도 흔히 나타나는 현상이다. 보통 Avrami 지수가 1로 나타나면 전분 결정화과정에서 결정핵이 생성된 후 막대기모양으로 결정이 성장한다고 하는데(30) 본 연구에서도 전분의 노화가 결정 때문에 일어남을 짐작할 수 있다. 또 떡의 노화속도를 결정하기 위하여  $\log\{-\ln(E_L - E_t) / (E_L - E_0)\}$  vs  $\log t$ 의 관계를 이용하여 노화속도상수 k값과 노화속도의 시간상수 1/k값을 결정하였다. Avrami 이론에 따르면 전분분자들의 결정형성은 매우 불안정하지만 결정이 형성되면 결정은 성장하고 그 결과 전분의 노화가 점진적으로 일어난다고 하였다. 노화속도의 시간상수 1/k의 경우는 각각 4.35( $\alpha$ -amylase), 5.26( $\beta$ -amylase), 8.33(GP), 3.03(control)으로 나타났는데 GP처리한 떡의 노화속도는 control보다 약 2.7배 느린 속도로 진행됨을 알 수 있다. 노화속도는 노화정도와 반드시 일치하는 것은 아니지만 일반적으로 노화속도가 빨라지면 노화정도도 증가하는 경향을 나타낸다. 이와 같은 노화속도의 지연은 효소 작용에 의해 생성된 저분자 dextrins과 degree of polymerization이 3~5인 소당류(oligosaccharides) 등이 노화 endotherm enthalpy를 감소시키는 것으로도 미루어 짐작할 수 있다(28).

효소류와 떡 조직 변화

효소류의 떡 응고 방지에 대한 연구는 저장 중 효소의 전분 결합에 대한 분해여부가 노화에 영향을 미칠 것으로 생각되었다. 따라서  $\alpha$ -amylase(0.0004%)  $\beta$ -amylase(0.31%), GP(0.62%)를 첨가하여 조직감을 측정할 결과 경도는 무첨가 대조구와 비교했을 때 GP를 첨가한 경우가 가장 부드러운 조직을 가졌고 그 다음은  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase의 순위였다(Fig. 7). 응집성은 대조구와 비교했을 때  $\beta$ -amylase와 GP는 크게 변하지 않았으나  $\alpha$ -amylase를 첨가한 경우에는 크게 변하여 대조구와 큰 차이를 나타내었다(Fig. 8). 응집성은 떡의 점착성(stickiness)을 나타내는 조직감으로 떡의 진득진득함과 관련이 있는데  $\beta$ -amylase와 GP로 처리한 떡은 진득진득한 조직감이 그대로 남아 있으나  $\alpha$ -amylase를 첨가한 경우는 진득진득함이 크게 저하하였다. 탄력성은 탄력과 관련이 있는

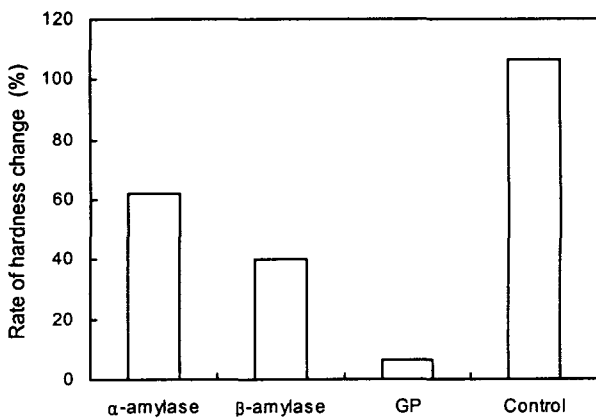


Fig. 7. Effect of various enzymes on the texture property of a Korean rice cake for 4 days.

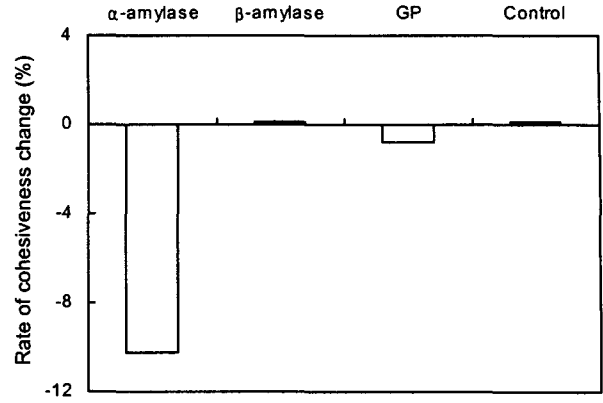


Fig. 8. Effect of various enzymes on the texture property of a Korean rice cake for 4 days.

데  $\beta$ -amylase와 GP처리한 떡은 탄력이 크게 낮아지지 않았으나  $\alpha$ -amylase를 첨가한 경우에는 -9.44%, 대조구는 -24.9% 변하여 조직의 탄력성이 많이 낮아졌음을 보여주고 있다(Fig. 9). 점성은 멍치는 성질 즉 존득존득함을 나타내는 조직감으로 경도와 응집성과 관련이 있는데 GP,  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase의 처리 순으로 경시적으로 감소하였다(Fig. 10). 그러나 GP

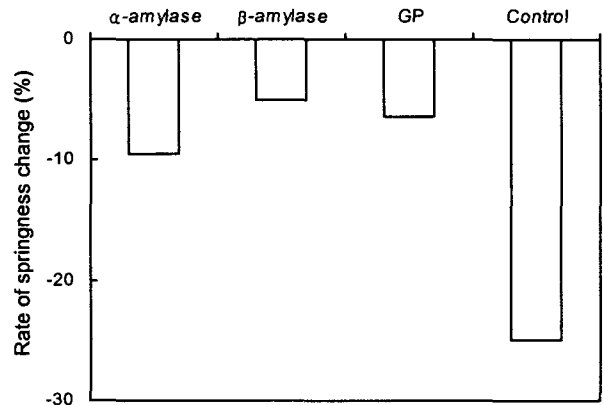


Fig. 9. Effect of various enzymes on the texture property of a Korean rice cake for 4 days.

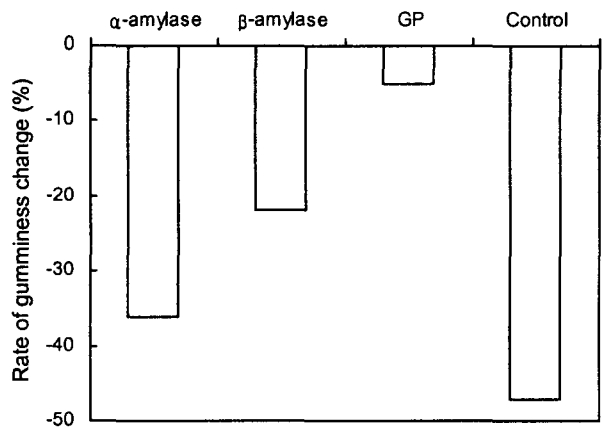


Fig. 10. Effect of various enzymes on the texture property of a Korean rice cake for 4 days.

와  $\beta$ -amylase를 처리한 떡은  $\alpha$ -amylase나 대조구에 비해 존득존득함이 경시적으로 크게 낮아지지는 않았다. 씹힘성의 경우에는 GP,  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase의 처리 순으로 나타났는데 대조구에 비해 모두 경시적으로 크게 증가한 것으로 나타났다(Fig. 11). 즉 씹힘성은 떡의 쫄깃쫄깃함을 나타내는 조직감인데 효소처리한 것은 모두 쫄깃쫄깃한 것으로 나타났다. 상기 결과는 효소처리가 떡의 조직감 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 해석되는데(18) Sohn과 Lee(11)는  $\beta$ -amylase를 사용하면 떡의 노화를 지연시킬 뿐만 아니라 소화성과 맛을 좋게 하여 떡 품질을 향상시킬 수 있다고 보고하였다.

또 glucoamylase는 아밀로오스나 아밀로펙틴의  $\alpha$ -1,4-결합,  $\alpha$ -1,6-결합을 순서대로 포도당 단위로 가수분해하고 pullulanase는  $\alpha$ -1,6-결합을 가수분해하여 dextrin을 형성하는데 이 dextrin이 단백질 matrix와 전분의 상호결합을 억제함으로써 노화를 지연시킨다고 하였다(31). 또 다른 연구 결과에 의하면  $\alpha$ -amylase는 amylose나 amylopectin에 작용하여 dextrin류를 형성하나 이 dextrin류가 계속 효소의 작용을 받아서 저분자형으로 분해되므로 다른 효소보다 노화 지연효과는 감소하지만 떡을 부드럽게 만들고 환원당 함량이 증가되어 떡의 수분활성도를 낮추므로 전분의 노화 지연효과가 있다고 보고하였다(20,32). 또 Shibuya와 Iwasaki(33)도 효소를 이용하여 쌀의 배유세포벽을 부분적으로 파괴하면 떡의 경도가 감소하고 점착성이 증가하여 노화를 방지할 수

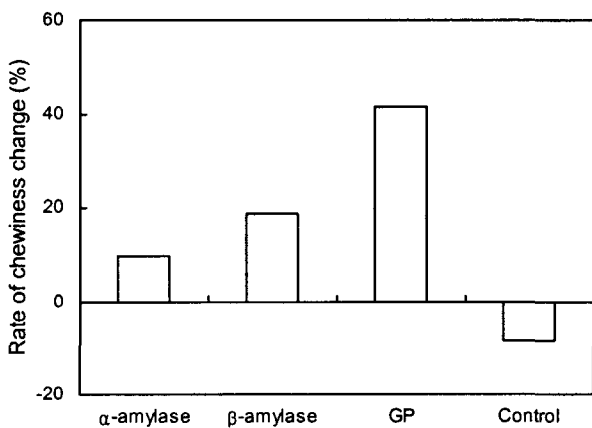


Fig. 11. Effect of various enzymes on the texture property of a Korean rice cake for 4 days.

있다고 하였다. 본 연구에서는 효소류를 첨가한 떡의 조직감이 대조구에 비해서 차이를 나타내었으며 종류별 효과는 GP,  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase의 순으로 나타났다.

효소류와 떡 표면의 색깔, 관능성

떡은 경시적으로 표면의 조직과 색깔, 그리고 물성이 변하게 된다. 이것은 떡 표면의 공기와의 접촉, 수분의 상실에 따른 각종 물리학적 변화 때문이다. 특히 떡의 표면 색깔 변화와 조직감 변화는 그 정도가 적다 할지라도 관능적인 면에 큰 영향을 미치게 된다. 이와 같이 저장 중에 일어나는 떡의 색깔 변화는 복합적인 원인에 의해서 일어나므로 간접적인 노화상태를 판단할 수 있는 자료가 된다. 본 연구에서의 결과(Table 2)를 보면 L\*값은  $\beta$ -amylase를 제외하고는 모두 감소하는 것으로 나타났다. 특히 GP 처리한 것은 색깔이 다소 어둡게 나타났다. Koh(32)의 연구결과에 의하면  $\alpha$ -amylase를 0.005~0.02%첨가할 경우 첨가량에 따라 L\*값이 낮아지는 것으로 보고하였는데 이것은  $\alpha$ -amylase의 작용으로 생성된 환원당이 떡의 갈변 원인이 되기 때문이라고 하였다. a\*값은 GP로 처리한 것은 많이 변화하였으나 대조구를 제외한 다른 샘플들은 크게 변하지 않았다. b\*값의 경우는 대부분의 샘플들이 변하였는데 GP는 청색방향으로,  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase는 반대인 황색방향으로 변하였다. 결론적으로 효소 종류에 따른 색깔변화는 유의적인 차이를 나타내었다. 이와 같은 결과로 미루어 효소처리한 떡은 색깔의 변화에 많이 민감한 것으로 나타났는데 이것은 효소에 의한 환원당의 증가와 수분활성도의 감소, 공기와 떡 표면간의 직접 접촉 등이 원인인 것으로 보고 있다. 이러한 경향을 장기간 방치하면 case hardening으로 연결될 수 있어 떡의 품질을 더욱 나쁘게 만든다.

효소류로 처리한 떡의 저장성과 품질과의 관계는 Fig. 12와 같다. 떡을 만든 직후는 모두 좋은 관능성을 나타내었으나 시간이 지날수록 떡의 관능적 가치는 변하였다. 우선 control은 저장 4일 후 색깔, 맛, 점조성, 굳기, 점탄성, 전체 기호도가 모두 격감하였으나 효소처리한 것은 control보다 다소 높은 값을 나타내어 효소처리한 떡이 관능성을 높여주는 것으로 생각되었다. 그 중 GP로 처리한 것은 경시적으로 큰 변화를 나타내지 않았고 그 다음은  $\beta$ -amylase의 순이었다.  $\alpha$ -amylase의 경우는 굳기도 좋지 않고 점탄성도 낮은 편이라 전체

Table 2. The Hunter's color values of a Korean rice cake with addition of various enzymes after 4 days storage

Enzymes	Storage time (day)		Color values <sup>1)</sup>						
	L*			a*			b*		
	0	4	change of color value	0	4	change of color value	0	4	change of color value
$\alpha$ -Amylase	77.57	77.47	-0.13 <sup>a2)</sup>	4.27	4.44	3.98 <sup>a</sup>	5.35	8.85	65.4 <sup>a</sup>
$\beta$ -Amylase	76.82	77.98	15.9 <sup>b</sup>	5.67	3.46	-39 <sup>b</sup>	4.51	9.37	107.7 <sup>b</sup>
GP (glucoamylase + pullulanase)	79.66	71.70	-10 <sup>c</sup>	3.66	7.23	97.5 <sup>c</sup>	9.93	5.73	-42.3 <sup>c</sup>
Control	77.03	75.56	-1.91 <sup>a</sup>	1.83	4.16	127.3 <sup>d</sup>	9.83	9.36	-4.78 <sup>d</sup>

<sup>1)</sup>Values are means from three data.

<sup>2)</sup>Values with different superscripts within a column are significantly different at p<0.05.

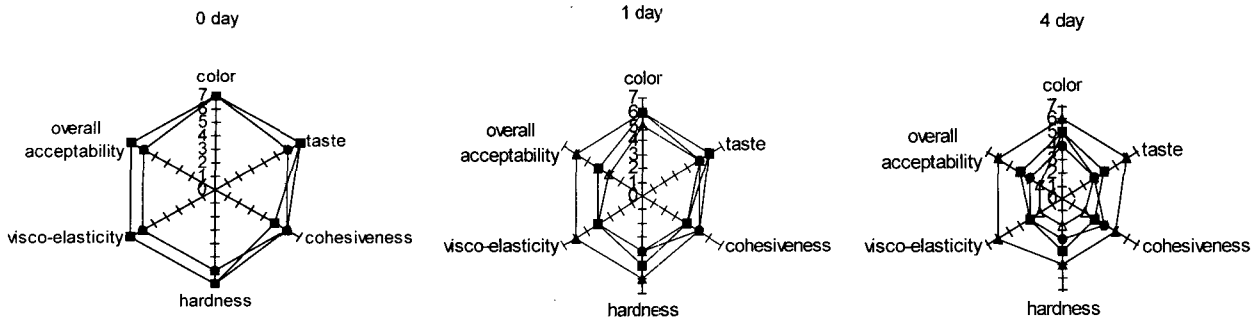


Fig. 12. QDA scores of sensory characteristics of a Korean rice cake with addition of various enzymes after 4 days storage. ●:  $\alpha$ -amylase, ■:  $\beta$ -amylase, ▲: GP, △: Control.

적인 기호성도 좋지 않은 것으로 나타났다(18). 효소종류별 떡의 관능적인 변화는 유의적인 것으로 나타났는데 Sohn과 Lee(11)의 연구결과에 의하면 *Bacillus polymyxa* No. 26의 생전분 당화형  $\beta$ -amylase 처리에 의해 떡의 단맛이 증가하고 촉촉함과 물렁물렁함이 증가하였다고 한다. Akers 등(31)과 Hug 등(34)은 곰팡이와 세균  $\alpha$ -amylase는 빵의 굳기방지에 유효하다고 하였는데 이와 같이 대부분 효소처리한 떡의 관능성이 좋은 것은 생전분이 부분적으로 가수분해되어도 전분 분획들이 다시 회합하여 쉽게 결정화되지 않기 때문이며 또 maltose 생성으로 조직의 유연성과 맛이 변하기 때문이다.

## 요 약

효소류의 떡 노화에 미치는 영향을 검토하였다. DSC 열특성의 검토에서 호화개시온도는 GP(glucoamylase + pullulanase)로 처리한 경우가 71.1°C로 가장 낮고 그 다음이  $\beta$ -amylase,  $\alpha$ -amylase 순이었다. 또 호화최대온도는 효소처리한 것이 대조구에 비해서 대부분 낮은 편이었으며 그 중 GP처리한 것이 가장 낮은 것으로 나타났다. 또 떡의 용융enthalpy는 GP,  $\beta$ -amylase,  $\alpha$ -amylase 순으로 증가하였으며 GP의 용융enthalpy값이 다른 경우보다 많이 낮게 나타났다. 재결정도는 GP의 값이 크게 낮은 것으로 나타났다. Avrami exponent(n)는 0.90~1.20 범위에 있었으며 노화속도의 시간상수  $1/k$ 는 GP,  $\beta$ -amylase,  $\alpha$ -amylase, Control의 순이었다. 효소류를 첨가한 떡의 조직감은 대조구에 비해서 차이를 보였으며 종류별 효과는 GP,  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase의 순으로 나타났다. L\*값은  $\beta$ -amylase를 제외하고는 모두 감소하고 a\*값은 효소간 5% 수준에서 유의차를 나타내었다. b\*값의 경우는 GP는 청색방향으로,  $\beta$ -,  $\alpha$ -amylase는 반대인 황색방향으로 변하였다. 효소처리한 떡의 관능검사는 효소처리한 것이 대조구보다 다소 높은 값을 나타내어 좋은 관능성을 보여주었다.

## 문 헌

1. Lee SW, Rhee C. 1994. The effect of water activity and

- temperature on the retrogradation rate of gelatinized corn starch. *Korean J Food Sci Technol* 26: 370-374.
2. Kim DH. 2001. *Food Chemistry*. Tamgudang, Seoul, Korea. p 287-308.
3. Baker LA, Rayas-Duarte P. 1998. Retrogradation of amaranth starch at different storage temperature and the effect of salt and sugars. *Cereal Chem* 75: 308-314.
4. Wang YJ, Jane J. 1994. Correlation between glass transition temperature and starch retrogradation in the presence sugars and maltodextrins. *Cereal Chem* 71: 527-531.
5. Shin IY, Kim HI, Kim CS. 1999. Effect of sugar alcohol on wheat starch gelatinization and retrogradation. *J Kor Soc Food Sci* 28: 1251-1255.
6. Kwon HJ, Kim YA. 1999. Effects of adding sugars and lipids on characteristics of cooked rice. *Kor J Soc Food Sci* 15: 163-170.
7. Kang KJ, Kim K, Lee SK, Kim SK. 1997. Relationship between molecular structure of acid hydrolyzed rice starch and retrogradation. *Kor J Food Sci Technol* 29: 876-881.
8. Mun SH, Kim JO, Lee SK, Shin MS. 1996. Retrogradation of sucrose fatty acid ester and soybean oil added rice flour gels. *Kor J Food Sci Technol* 28: 305-310.
9. Jang JK, Lee YH, Lee SH, Pyun YR. 2000. Effect of sodium stearoyl lactylate on complex formation with amylopectin and on gelatinization and retrogradation of wheat starch. *Kor J Food Sci Technol* 32: 500-5007.
10. Son HS, Park SO, Hwang HJ, Lim ST. 1997. Effect of oligosaccharide syrup addition on the retrogradation of a Korean rice cake (Karedduk). *Kor J Food Sci Technol* 29: 1213-1221.
11. Sohn CB, Lee SM. 1994. Effect of retrograde restraint of rice cake using raw starch saccharifying  $\beta$ -amylase from *Bacillus polymyxa* No.26. *Kor J Food Sci Technol* 26: 459-463.
12. 황기운. 1996. 떡의 노화방지용 아밀라제 함유 유연성 조성물. 한국공개특허 1996-0004447.
13. 안기영. 1996. 떡의 제조방법. 한국공개특허 1996-0006566.
14. 서중일. 1997. 보존성과 기호도가 우수한 떡의 제조방법. 한국공개특허 1997-0009584.
15. 마스이부산가부시기가이사. 1989. 식품의 노화방지방법. 한국공개특허 1989-0002198.
16. 대상(주). 2000. 조직감과 노화안정성이 우수한 떡의 제조방법. 한국공개특허 2000-0074809.
17. 김일환. 1986. 전분질 식품의 노화방지방법. 한국공개특허 1986-0000236.
18. Martin ML, Hosney RC. 1991. A mechanism bread firming. II. Role of starch hydrolyzed enzymes. *Cereal Chem* 68: 503-507.
19. Schultz JO, Schoonover FD, Fisher RA, Jackel SS. 1952. Retardation of crumb starch staling in commercial bread by

- bacterial  $\alpha$ -amylase. *Cereal Chem* 29: 200-204.
20. Dragsdorf RD, Varriano-Marston E. 1989. Bread staling: X-ray diffraction studies on bread supplemented with  $\alpha$ -amylase from different sources. *Cereal Chem* 57: 310-315.
  21. Knutson CA. 1990. Annealing of maize starches at elevated temperature. *Cereal Chem* 67: 376.
  22. Hyun CK, Park KH, Kim YB, Yoon IH. 1988. Differential scanning calorimetry of rice starch. *Kor J Food Sci Technol* 20: 331-337.
  23. Krueger BR, Knutson CA, Inglett GE, Water CE. 1987. A DSC study on the effect of scanning on gelatinization behavior of corn starch. *J Food Sci* 52: 715-720.
  24. Kweon MR, Sin MS, Ahn SY. 1993. Retrogradation of legume starches and their gel properties during storage. *Kor J Food Sci Technol* 25: 742-746.
  25. Cowell KH, Axford DWE, Chamberlain N, Elton GAH. 1969. Effect of storage temperature on the aging of concentrated wheat starch gels. *J Sci Food Agric* 20: 550-555.
  26. Carroll JO, Boyce COL, Wang TM, Strace CA. 1987. Bread antistaling method. *United State patent* 4,654,216.
  27. Slominska L, Maczynski M. 1985. Studies on the application of pullulanase in starch saccharification process. *Starch/Starke* 37: 386-390.
  28. Duran E, Leon A, Barber B, de Barber B. 2001. Effect of low molecular weight dextrans on gelatinization and retrogradation of starch. *European Food Res Technol* 212: 203-207.
  29. Eerlingen RC, Jacobs H, Dekcour JA. 1994. Enzyme resistant starch. V. Effect of retrogradation of waxy maize starch on enzyme susceptibility. *Cereal Chem* 71: 351-356.
  30. McIver RG, Axford DWE, Colwell KH, Elton GAH. 1968. Kinetic study of the retrogradation of gelatinized starch. *J Sci Food Agric* 19: 560-565.
  31. Akers AA, Hosney RC. 1994. Water-soluble dextrans from  $\alpha$ -amylase treated bread and their relationship to bread firming. *Cereal Chem* 71: 223-227.
  32. Koh BK. 1999. Development of the method to extend shelf life of Backsulgi with enzyme treatment. *Kor J Soc Food Sci* 15: 533-538.
  33. Shibuya N, Iwasaki T. 1984. Effect of cell wall degrading enzymes on the texture of cooked rice. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi* 31: 656-661.
  34. Hug S, Escher F, Conde-Petit B. 2001. Structural properties of starch in bread and bread model systems. Influence of an antistaling  $\alpha$ -amylase. *Cereal Chem* 78: 421-428.

(2003년 6월 13일 접수; 2003년 10월 13일 채택)