

아밀로오스 함량과 Gel Consistency의 차이에 의한 품종별 쌀전분의 노화특성

금준석 · 이상효 · 이현유 · *이찬

한국식품개발연구원 쌀이용연구센터

*한서대학교 식품생물공학과

Retrogradation Behavior of Rice Starches Differing in Amylose Content and Gel Consistency

Jun-Seok Kum, Sang-Hyo Lee, Hyun-Yu Lee and *Chan Lee

Rice Utilization Research Center, Korea Food Research Institute

*Department of Food and Biotechnology, Hanseo University

Abstract

The effect of varietal differences of rice starches by amylose content and gel consistency on the retrogradation behavior was studied. Setback viscosity of rice flour measured in a Brabender amylograph was significantly affected by amylose content as well as gel consistency. Increase in the rigidity modulus (E) of rice starch gels during storage determined by using texture analyzer indicated that amylose content was an important factor in terms of hardness increase. Kinetics of retrogradation showed that time constant of rice starch gels was influenced by amylose content, but not by gel consistency.

Key words: rice starch, amylose content, gel consistency, retrogradation

서 론

쌀의 가공적성은 주로 전분의 특성에 의해 결정되며 특성 중 아밀로오스 함량이 가장 중요한 요인으로 알려져 있으며^(1,2) 아밀로오스 함량이 비슷할 경우에는 gel consistency에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁽³⁾.

아밀로오스와 아밀로펙틴으로 구성되어 있는 전분은 semi-crystalline 상태로 존재하며 호화개시온도 이상으로 가열시 birefringence와 결정성을 상실하고 선택적으로 가용화된 아밀로오스가 전분입자 밖으로 용출되어 matrix를 형성한다. 여기에 호화된 전분입자들이 혼합된 유동액으로 변하는 현상을 호화라고 하는데 전분의 농도가 충분할 경우에는 냉각시 탄성을 가진 젤을 형성하게 된다. 그러나 전분입자들은 저장중 재결정화가 일어나 경도가 증가하고 syneresis가 생기는 노화현상이 발생하여 전분을 함유한 식품의 조직감,

소화율 및 기호도에 영향을 준다. 최근에 Miles 등⁽⁴⁾, Ring 등⁽⁵⁾ 및 Gidley와 Bulpin⁽⁶⁾에 의해 전분의 노화에 대한 연구가 kinetics 및 분자구조적으로 심도있게 연구되었는데 노화현상이란 호화된 전분입자 밖으로 용출된 아밀로오스가 이중나선구조 형태의 결합을 이루고, 팽윤된 전분입자 내에 존재하는 아밀로펙틴은 짧은 외측분지에서 재결정화가 일어나는 두 가지를 모두 포함하는 것이라고 보고되었다. 아밀로오스와 아밀로펙틴의 결정화 양상에는 약간의 차이가 있는데 아밀로오스의 결정화는 호화 후 수시간 이내에 빠르게 진행되는 반면 아밀로펙틴은 장시간에 걸쳐 서서히 진행된다. 이러한 변화는 전분 호화액의 농도, 아밀로오스 사슬길이, 아밀로오스와 아밀로펙틴의 비율 및 그 외의 성분 등에 영향을 받게된다. 또 다른 차이는 100°C 이하로 가열시 아밀로오스의 결정화에는 변함이 없는 반면 아밀로펙틴은 호화개시온도와 매우 유사한 점에서 가역적으로 결정화가 상실된다는 것이다. 현재까지 전분의 노화에 영향을 주는 인자들에 대한 연구는 전분의 사슬길이, 수분함량, 저장온도 및 기간 뿐만 아니라 전분의 농도⁽⁷⁾, 당^(8,10), 단백질^(11,12), 지방⁽¹³⁾, sugar

alcohol⁽¹⁴⁾ 및 pentosan^(15,16) 등이 포함되어 있다. 방법적 으로는 Avrami kinetics⁽¹⁷⁾, differential scanning calorimetry (DSC)에 의해 상전이를 측정하는 방법^(18,19), X-ray diffraction에 의해 결정화 정도를 측정하는 방법⁽²⁰⁾, β -amylase-pullulanase (BAP)를 이용하는 방법⁽²¹⁾들이 있으며 보다 최근에는 solid-state ^{13}C -NMR spectroscopy^(22,23)나 raman spectroscopy⁽²⁴⁾를 이용한 전분의 노화특성 연구도 보고되고 있다.

본 연구는 아밀로오스 함량과 gel consistency의 차이에 의한 쌀 품종별 가공특성을 구명하기 위한 것으로 쌀전분의 노화특성을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 쌀 시료는 농촌진흥청 작물시험장에서 시험재배된 1993년산 용주벼, 수원230호, 추청벼, 수원232호, San Li Cun을 사용하였으며 쌀전분은 알칼리 침지법에(25) 의해 제조하였다.

일반성분 분석

쌀 시료의 일반성분(수분, 단백질, 지방 및 회분) 분석은 Cyclotec을 이용하여 100 메쉬의 쌀가루로 제조한 후 AOAC⁽²⁶⁾의 방법에 준하여 측정하였다.

이화학적 성질 측정

쌀의 아밀로오스 함량은 Juliano⁽²⁷⁾의 방법에 의해 100 메쉬체를 통과시킨 쌀가루를 시료로 하여 100 mg에 95% ethanol 1 ml와 1 N NaOH 9 ml를 첨가하여 100°C에서 10분간 호화한 후 냉각시키고 이것을 100 ml로 정용하여 이 용액 5 ml를 취하고 여기에 1 N acetic acid 1 ml와 iodine-용액 (0.2 g I₂+2.0 g KI/100 ml D.W.) 2 ml를 첨가한 후 다시 100 ml로 하였다. 흡광도는 이 용액을 실온에서 20분간 방치한 후 620 nm에서 측정하였으며 이때 표준곡선은 감자 아밀로오스와 아밀로펙틴(Sigma Co., USA)을 사용하여 작성하였다.

Gel consistency는 Cagampang 등⁽³⁾의 방법에 의해 측정하였다. 즉, 100 메쉬의 쌀가루 100 mg±0.1 mg과 120 mg±0.1 mg을 각각 2번복 침략하여 13×100 mm의 시험판에 넣고 0.2 ml의 0.025% thymol blue 용액을 가하여 시료를 젖게 한 후 0.2 N KOH 2 ml를 가하여 vortex mixer로 5초 동안 혼합하고 즉시 끓는 수조에서 8분간 가열 후 5분간 실온에 방치한 다음 열음물에서 20분간 냉각하여 형광등 유리판 아래 그래핀 용지를 부착한 상자 위에서 시험판을 눌혀 30분 후 겔

이 흐르는 길이를 측정하였다.

미세구조

쌀전분의 미세구조 관찰은 전분 입자를 양면 테이프를 이용하여 mounting한 후 gold-palladium으로 도금하여 scanning electron microscope (Model : Topcon SX-30E, Japan)로 표면구조와 입자모양을 관찰하였다.

Amylograph에 의한 호화특성

쌀가루의 호화특성은 Bhattacharya와 Sowbhagya⁽²⁸⁾의 방법에 따라 Brabender amylograph (Model : 800200, West Germany)를 이용하여 시료농도 8%에서 측정하였으며 얻어진 아밀로그램으로부터 호화개시온도, 최고점도(P), 95°C에서 15분 후의 점도(H), 50°C로 냉각시의 점도(C)를 측정하고 breakdown은 P-H, setback은 C-P, 그리고 total setback은 C-H에 의해 계산하였다.

저장중 rigidity modulus (E)의 변화 측정

45%의 쌀전분 겔을 20°C에서 저장하면서 0, 1, 2, 3, 5일 후 rigidity modulus (E)를 texture analyzer (Model : TA-XT2, U.K.)에 의하여 측정하였다.

쌀전분 겔의 노화특성

Kim 등⁽¹⁷⁾에 의해 보고된 Avrami equation을 이용하여 노화특성을 조사하였으며 식 (1)에서 θ 는 시간 t 경과 후 결정화되지 않고 남은 부분, K는 속도상수, n은 결정화양상을 나타내는 값(Avrami 지수), E₀는 초기의 경도, E_t는 t시간 경과 후의 경도 그리고 E₁은 제한된 시간 후의 경도이다.

$$\theta \frac{E_1 - E_t}{E_1 - E_0} = \exp(-Ktn) \quad (1)$$

Avrami 지수 (n)은 식 (2)에서 기울기로부터 구하였으며 n값이 1에 가까울 때 속도상수 (k)는 $\log(E_1 - E_t)$ 에 대한 시간 t에 대한 그래프에서 구하고 시간상수 (1/k)는 속도상수 (k)의 역수를 사용하였다.

$$\log(-\log_e \frac{E_1 - E_t}{E_1 - E_0}) = \log K + n \log t \quad (2)$$

결과 및 고찰

쌀의 일반성분

쌀 품종별 시료의 일반성분은 Table 1에 나타내었

Table 1. Proximate composition of various rices (%)

Variety	Moisture	Protein	Lipid	Ash
Yongjubyeo	11.78	7.89	0.25	0.25
Suwon 230	13.42	7.31	0.35	0.70
Chucheongbyeo	12.25	6.40	0.14	0.39
Suwon 232	12.18	7.78	0.09	0.50
San Li Cun	11.85	7.71	0.17	0.59

Table 2. Amylose and protein content, and gel consistency of various rice starches

Variety	Amylose content (%)	Protein content (%)	Gel consistency (mm)	
			100 mg	120 mg
Yongjubyeo	17.5	0.03	72	55
Suwon 230	21.3	0.03	29	30
Chucheongbyeo	20.1	0.03	87	68
Suwon 232	28.7	0.03	36	37
San Li Cun	27.6	0.03	79	66

다. 수분함량은 약 12% 정도로 비슷하였으며 단백질은 추청벼의 경우 6.40%로 가장 낮았으며 나머지는 비슷하였다. 그리고 지방함량은 수원232호가 0.09%로 가장 낮았다. 각 전분들의 순도를 측정하기 위해 전분의 단백질 함량을 정량한 결과(Table 2) 각 시료 공히 0.03% 이하로 측정되었다.

이화학적성질 특성

아밀로오스 함량(Table 2)은 용주벼가 17.5%로 가장 낮았으며 수원230호와 추청벼가 각각 21.3%, 20.1% 그리고 수원232호와 San Li Cun이 28.7%, 27.6%로 나타내었다. 그리고 gel consistency는 수원230호와 수원232호가 hard gel이었으며 나머지는 soft gel을 가진 것으로 판명되었다.

Gel consistency test는 원래 micro amylograph screening 용도로 Cagampang 등⁽³⁾에 의해 개발되었으며 높은 setback 값과 hard gel 특성간에 상관관계가 있는 것으로 알려져 있으며 gel consistency의 차이는 일차적으로 쌀의 아밀로오스 함량과 관계가 있으며 그 다음으로 아밀로펩틴의 분자량과 상관관계가 있는 것으로 보고되었으나 본 실험 결과 아밀로오스 함량과는 뚜렷한 양상을 나타내지 않아 일치하지 않는 것으로 판명되었다.

쌀전분 입자의 미세구조

SEM 사진에 의해 3,000배로 확대된 전분입자의 미세구조(Fig. 1)는 쌀 품종간에 큰 차이를 나타내지 않았으며 추출과정중 전분입자의 표면으로부터 제거된

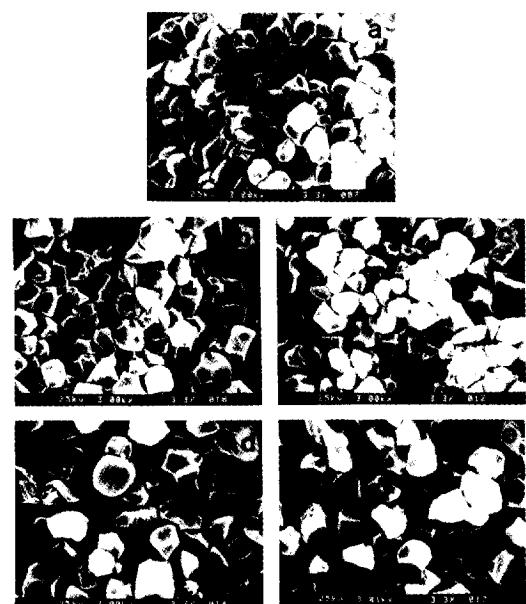


Fig. 1. Scanning electron micrographs of various rice starch granules having different amylose content and gel consistency ($\times 3,000$) (a) Yongjubyeo; (b) Suwon 230; (c) Chucheongbyeo; (d) Suwon 232; (e) San Li Cun

것으로 여겨지는 단백질 입자들의 자국이 부분적으로 관찰되었는데 이들 단백질이 존재할 때 전분의 호화 특성에 영향을 주는 것으로 보고되었다^(11,12).

Amylograph에 의한 호화특성

쌀 품종별 호화양상은 Fig. 2에서 보는 것처럼 gel consistency의 차이에 의해 호화양상이 다름을 알 수 있는데 호화 후 50°C로 냉각시의 점도 증가는 고아밀로오스인 수원232호와 San Li Cun보다 아밀로오스 함량이 중간 정도인 수원230호와 추청벼에서 더 큰 차이를 보였다. 호화개시온도는 일반적으로 아밀로그래프에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점(10 B.U.)에서의 온도로 측정할 수 있는데 본 실험에서는 고아밀로오스인 San Li Cun이 71.4°C로 가장 높았다. 최고점도는 용주벼와 San Li Cun이 모두 970 BU로 가장 높았으며 추청벼의 경우는 최고점도와 50°C로 냉각 후의 점도가 각각 700 BU와 480 BU로 가장 낮았다. Breakdown은 가공 중의 안정도를 나타내는 지표로 사용되는데 hard gel인 수원230호와 수원232호가 다른 품종들에 비하여 낮은 값을 보인 반면 노화의 정도를 나타내는 지표인 setback의 경우는 이들 두 가지 품종이 각각 210 BU와 120 BU로 다른 품종들에 비하여 높은 값을 보였다.

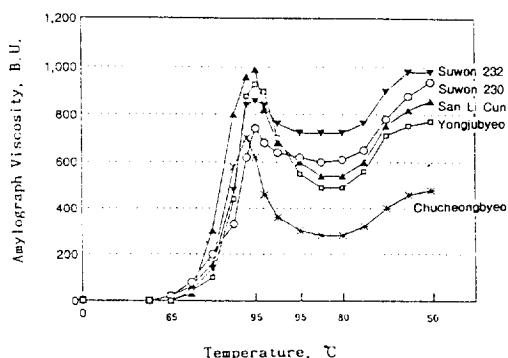


Fig. 2. Amylograph curves for various rice flours having different amylose content and gel consistency (8%)
 □—□, Yongjubyeo; ○—○, Suwon 230; *—*, Chucheongbyeo; ▼—▼, Suwon 232; ▲—▲, San Li Cun

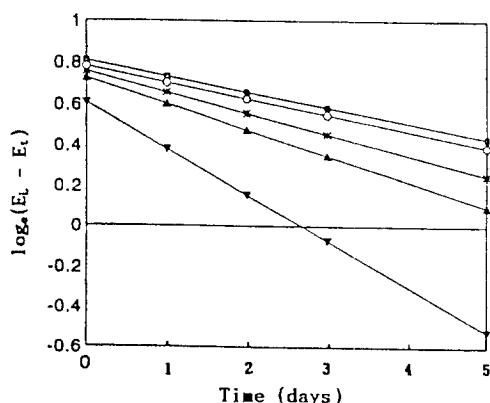


Fig. 3. Plot $\log_e(E_L - E_t)$ vs time for 45% rice starch gel stored at 20°C □—□, Yongjubyeo; ○—○, Suwon 230; *—*, Chucheongbyeo; ▼—▼, Suwon 232; ▲—▲, San Li Cun

Table 3. Amylograph data of various rice flours (8%)

Variety	A ¹⁾ (°C)	Viscosity (BU)					
		P ²⁾	H ³⁾	C ⁴⁾	P-H ⁵⁾	C-P ⁶⁾	C-H ⁷⁾
Yongjubyeo	68.4	970	580	780	390	-190	200
Suwon 230	63.9	730	600	940	130	210	340
Chucheongbyeo	63.1	700	300	480	400	-220	180
Suwon 232	66.9	860	720	980	140	120	260
San Li Cun	71.4	970	590	860	380	-110	270

¹⁾A : Initial pasting temperature

²⁾P : Maximum viscosity

³⁾H : 15 min height

⁴⁾C : Peak height after 30 min

⁵⁾P-H : Breakdown

⁶⁾C-P : Setback

⁷⁾C-H : Total setback

Table 4. Changes in rigidity modulus (E) of various rice starch gels during storage at 20°C (Unit : dyne/cm²)

Variety	Storage time (days)				
	0	1	2	3	5
Yongjubyeo	0.159	0.959	3.059	3.330	3.729
Suwon 230	0.347	1.202	2.727	3.402	3.930
Chucheongbyeo	0.254	1.226	2.462	3.008	4.273
Suwon 232	0.793	3.123	4.605	5.248	5.373
San Li Cun	0.486	2.918	3.966	4.792	5.341

(Table 3). 이러한 결과는 soft gel인 전분이 Brabender amylograph에 의한 노화특성에서 작은 setback 값을 갖는다고 한 Juliano 등⁽²⁹⁾의 보고와 일치하였다. 또한 total setback에서 수원230호가 가장 높은 값을 나타냈으며 이는 노화가 용이한 것으로 아밀로오스 함량과 대체로 일치함을 볼 수 있었다.

저장중 rigidity modulus (E)의 변화

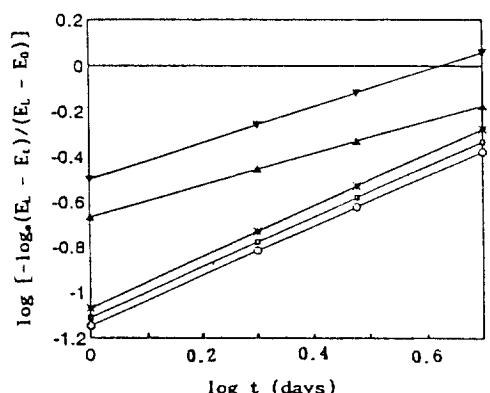


Fig. 4. Plot $\log [-\log_e(E_L - E_t)/(E_L - E_0)]$ vs time for 45% rice starch gel stored at 20°C □—□, Yongjubyeo; ○—○, Suwon 230; *—*, Chucheongbyeo; ▼—▼, Suwon 232; ▲—▲, San Li Cun

Table 4의 결과는 쌀전분 젤을 20°C에서 저장시의 경도 변화를 측정한 것으로 본 실험에 의하면 쌀 품종간의 차이는 고아밀로오스인 수원232호와 San Li Cun 품종이 경도가 다른 품종들에 비해 더 높음을 알 수 있었다. 아밀로오스 함량이 유사한 수원230호와 추청벼의 경우는 초기경도는 추청이 더 낮은 반면 5일 후의 경도는 더 높음을 알 수 있었다.

쌀전분 젤의 노화특성

Avrami equation에 의한 쌀전분의 노화특성을 조사하기 위해 Fig. 3에서 Avrami exponent (n)을 구한 결과 품종간의 차이에 관계없이 쌀전분 시료의 결정화 양상은 순간적인 핵형성에 의한 막대기 모양의 결정

Table 5. Avrami exponent, rate constant and time constant of various rice starch gels

Variety	Avrami exponent (n)	Rate constant (days)	Time constant (days) (1/k)
Yongjubyeo	1.112	0.075	13.40
Suwon 230	1.099	0.078	12.89
Chucheongbyeo	1.133	0.101	9.91
Suwon 232	0.801	0.226	4.42
San Li Cun	0.762	0.126	7.94

이 형성되었다는 사실을 가르킨다. 이에 근거하여 시간상수 ($1/k$)는 시간 t에 대한 $\log(E_t - E_0)$ 에서 구하였다(Fig. 4). 결정화 현상에 대한 Avrami⁽³⁰⁾이론에 따르면 분자들이 cluster를 형성하기까지는 매우 불안정하지만 그 이상에서는 일정한 크기로 증가한다고 하였다. 이것을 구체적인 수식으로 표시한 것을 현재 전분의 노화현상을 연구하기 위한 방법 중 한 가지로 사용하고 있는데 본 Table 5에서 나타내듯이 노화의 속도를 나타내는 시간상수 ($1/k$)는 고아밀로오스인 수원 232호와 San Li Cun 품종이 각각 4.42와 7.94로 다른 품종들에 비해 전분의 노화속도가 더 빠른 것으로 나타났다. 아밀로오스 함량이 20-21%로 유사한 경우 soft gel인 추청벼는 9.91, hard gel인 수원 230호는 12.89로 중간 정도의 값을 보였으며 아밀로오스 함량이 17.5%인 용주벼는 13.4의 값을 나타내 노화가 가장 천천히 일어났다. Gel consistency가 노화속도에 미치는 영향은 고아밀로오스인 경우 hard gel은 수원 232호가 4.42로 soft gel인 San Li Cun 품종보다 노화 속도가 더 빠른 반면 좋아밀로오스이며 hard gel인 수원 230호는 12.89로 soft gel인 추청벼에 비해 오히려 노화속도가 더 느리게 나타났다. 최근 전분의 노화에 대한 분자구조적인 연구^(21,32)에 따르면 전분입자의 결정화는 전분의 호화시 입자 밖으로 용출되어 matrix를 형성한 아밀로오스간에 이중나선구조 형태의 결합이 일어나고 전분입자 내에 존재하는 아밀로펙틴도 DP 15 정도의 짧은 외측분지에서 결정화가 일어나 이 두 가지 과정이 모두 전분입자의 결정화에 영향을 준다고 하였다. 김 등⁽³³⁾에 의하면 쌀전분 젤의 노화도는 품종이나 전분겔의 수분함량과 저장온도에 관계없이 저장초기에 급격히 증가하고 그 이후에는 완만한 증가를 보이는 것으로 나타났으며 쌀전분의 특성중 아밀로펙틴에 의한 차이인 gel consistency는 가공 및 식미에 영향을 주는 중요한 특성인데 특히 Yuan 등⁽³⁴⁾에 따르면 아밀로펙틴의 사슬 길이에 따라 전분의 호화 개시온도를 비롯한 전분의 가공특성에 차이가 난다고

하며, 쌀의 열수 가용성 전분과 열수 가용성 아밀로오스 함량은 아밀로오스 분자 크기와 깊은 부의 상관관계가 있으며 아밀로펙틴의 구조는 부착성에 영향을 미치는 것으로 식미의 중요한 인자이다⁽³⁵⁻³⁸⁾. 아밀로오스 함량이 높은 쌀과 낮은 쌀간에도 아밀로펙틴 구조에서 차이가 있음을 보고하였으며 특히 아밀로오스 함량이 비슷하지만 gel consistency가 다른 전분의 경우 단단한 젤을 형성하는 쌀은 연한 젤을 형성하는 쌀보다 아밀로펙틴 분자 내에 더 긴 직선상의 사슬부분을 지녔으며, 긴 사슬 아밀로펙틴은 요오드 결합력을 뚜렷하게 증가시켰다고 보고하였다^(39,41). 가용성 아밀로펙틴의 함량이 증가하면 전분 젤 형성을 감소하고 탄성을 감소시키며 쌀의 열수 불용성 아밀로펙틴 분자 구조는 쌀 아밀로펙틴의 구조와는 서로 다른 것으로 보고되었다⁽⁴²⁾. 본 실험의 결과에서 나타난 것처럼 gel consistency에 의한 품종간의 노화속도에 대한 차이를 구명할 수 없었던 이유는 Avrami equation에 의한 전분의 노화특성에 대한 해석이 아밀로펙틴의 결정화를 선택적으로 볼 수 없다는 것이 그 이유인 것으로 생각된다.

요 약

쌀 품종별 가공특성에 관한 연구의 일부로 아밀로오스 함량과 gel consistency가 다른 5가지 품종에 대한 노화특성을 조사한 결과는 다음과 같다. Brabender amylograph에 의한 쌀 품종별 호화특성에서는 아밀로오스 함량에 관계없이 hard gel인 품종이 높은 setback 값을 보았다. 45%의 쌀전분 젤을 20°C에서 저장하면서 0, 1, 2, 3, 5일 후의 rigidity modulus (E)를 측정한 결과 hard gel인 품종의 초기경도가 soft gel에 비해 더 높았는데 고아밀로오스 품종의 경우는 초기 경도에 관계없이 최종경도가 다른 품종들에 비하여 더 높았다. Avrami equation에 의한 쌀전분겔의 노화 특성 연구에서는 고아밀로오스인 수원 232호와 San Li Cun이 각각 4.42와 7.94로 작은 시간상수($1/k$)값을 나타내 아밀로오스 함량이 높을수록 노화가 더 빠르게 진행되는 것으로 나타났으나 품종별 gel consistency의 차이가 노화속도에 미치는 영향은 일정한 양상을 나타내지 않았다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 특정과제연구사업의 지원에 의해 수행된 연구내용의 일부로서 이에 감사드립니다.

문 헌

1. Hall, V.L. and Johnson, J.R.: A revised starch-iodine blue test for raw milled rice. *Cereal Chem.*, **43**, 297 (1966)
2. Juliano, B.O.: Physicochemical properties of rice. In *Rice Chemistry and Technology*. Juliano, B.O. (Ed.), Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN. pp.175-205 (1985)
3. Cagampang, G.B., Perez, C.M. and Juliano, B.O.: A gel consistency test for eating quality of rice. *J. Sci. Fd. Agric.*, **24**, 1589 (1973)
4. Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D. and Ring, S.G.: The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.*, **135**, 271 (1985)
5. Ring, S.G., Colonna, P., I'Anson, K.J., Kalichevsky, M.T., Miles, M.J., Morris, V.J. and Orford, P.D.: The gelation and crystallization of amylopectin. *Carbohydr. Res.*, **162**, 277 (1987)
6. Gidley, M.J. and Bulpin, P.V.: Aggregation of amylose in aqueous systems: The effect of chain length on phase behavior and aggregation kinetics. *Macromolecules*, **22**, 341 (1989)
7. Matsunaga, A. and Kainuma, K.: Studies on the retrogradation of starch in starchy foods. *Starch*, **38**, 1 (1986)
8. Katsuta, K., Nishimura, A. and Miura, M.: Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. 2. Oligosaccharides. *Food Hydrocoll.*, **6**, 399 (1992)
9. Katsuta, K., Miura, M. and Nishimura, A.: Kinetic treatment for rheological properties and effects of saccharides on retrogradation of rice starch gels. *Food Hydrocoll.*, **6**, 187 (1992)
10. Germani, R., Ciacco, C.F. and Rodriguez-Amaya, D.B.: Effect of sugars, lipids and type of starch on the mode and kinetics of retrogradation of concentrated corn starch gels. *Starch*, **35**, 377 (1983)
11. Takahashi, S., Kobayashi, R., Watanabe, T. and Kainuma, K.: Effects of addition of soybean protein on gelatinization and retrogradation of starch. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **30**, 276 (1983)
12. Erlanger, S.R. and Erlanger, L.G.: Explanation of ionic sequences in various phenomena. X. Protein-carbohydrate interactions and the mechanism for the staling of bread. *Starch*, **21**, 305 (1969)
13. Hibi, Y., Kitamura, S. and Kuge, T.: Effect of lipids on the retrogradation of cooked rice. *Cereal Chem.*, **67**, 7 (1990)
14. Miura, M., Nishimura, A. and Katsuta, K.: Influence of addition of polyols and food emulsifiers on the retrogradation rate of starch. *Food Structure*, **11**, 225 (1992)
15. Michniewicz, J., Biliaderis, C.G. and Bushuk, W.: Effect of added pentosans on some properties of wheat bread. *Food Chem.*, **43**, 251 (1992)
16. Jankiewicz, M. and Michniewicz, J.: The effect of soluble pentosans isolated from rye grain on staling of bread. *Food Chem.*, **25**, 241 (1987)
17. Kim, S.K., Ciacco, C.F. and D'Appolonia, B.L.: A research note-Kinetic study of retrogradation of cassava starch gels. *J. Food Sci.*, **41**, 1249 (1976)
18. Nakazawa, F., Noguchi, S., Takahashi, J. and Takada, M.: Retrogradation of gelatinized potato starch studied by differential scanning calorimetry. *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 953 (1985)
19. Roulet, P., Raemy, A. and Wuersch, P.: Retrogradation kinetics of concentrated gelatinized wheat starch in gels or powders: A comparative study by rigidity modulus, DSC and X-ray diffraction. *Food Hydrocoll.*, **1**, 575 (1987)
20. Dragsdorf, R.D. and Varriano-Marston, E.: Bread staling: X-ray diffraction studies on bread supplemented with α -amylases from different sources. *Cereal Chem.*, **57**, 310 (1980)
21. Kainuma, K., Matsunaga, A., Itagawa, M. and Kobayashi, S.: New enzyme system- β -amylase-pullulanase. To determine the degree of gelatinization and retrogradation of starch or starch products. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, **28**, 235 (1981)
22. Morgan, K.R., Furneaux, R.H. and Stanley, R.A.: Observation by solid-state- ^{13}C CP MAS NMR spectroscopy of the transformations of wheat starch associated with the making and staling of bread. *Carbohydrate Res.*, **235**, 15 (1992)
23. Gidley, M.J. and Bociek, S.M.: Molecular organization in starches: A ^{13}C CP/MAS NMR study. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7040 (1985)
24. Bulkin, B.J., Dea, I.C.M. and Kwak, Y.T.: Characterisation of starch retrogradation using raman spectroscopy, In *Gums and Stabilisers for the Food Industry*, Phillips, G.O., Wedlock, D.J. and Williams, P.A. (Ed.), Elsevier Publishing Co., New York, Vol.3, pp.485-496 (1988)
25. Yamamoto, K., Sawada, S. and Onogaki, T.: Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku*, **40**, 285 (1993)
26. A.O.A.C.: *Official Methods of Analysis*. 12th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.(1975)
27. Juliano, B.O.: A simplified assay for milled-rice amylose. *Cereal Sci. Today*, **16**, 334 (1971)
28. Bhattacharya, K.R. and Sowbhagya, C.M.: Pasting behavior of rice: A new method of viscopgraphy. *J. Food Sci.*, **44**, 797 (1979)
29. Juliano, B.O. and Perdon, A.A.: Gel and molecular properties of nonwaxy rice starch. *Starch*, **27**, 115 (1975)
30. Avrami, M.: Granulation, phase change, and microstructure-Kinetics of phase change. III. *J. Chem. Phys.*, **9**, 177 (1941)
31. Leloup, V.M., Colonna, P. and Ring, S.G.: Physicochemical aspects of resistant starch. *J. Cereal Sci.*, **16**, 253 (1992)
32. Erleringen, R.C., Jacobs, H. and Delcour, J.A.: Enzyme-resistant starch. V. Effect of retrogradation of waxy maize starch on enzyme susceptibility. *Cereal Chem.*, **71**, 351 (1994)
33. 김정욱, 최자란, 신말식, 김성곤, 이상규, 김왕수 : 쌀전

- 분말의 노화에 수분함량과 저장온도가 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **28**, 552 (1996)
34. Yuan, R.C., Thompson, D.B. and Boyer, C.D.: Fine structure of amylopectin in relation to gelatinization and retrogradation behavior of maize strches from these wx-containing genotypes in two inbred lines. *Cereal Chem.*, **70**, 81 (1993)
35. 김관, 강길진, 김성곤 : 쌀의 열수 가용성 물질과 밥의 텍스처와의 관계. *한국식품과학회지*, **23**, 498 (1991)
36. 김관, 강길진, 김성곤 : 일반계와 통일계 쌀 전분과 분획의 몇가지 구조적 성질 비교. *한국식품과학회지*, **24**, 187 (1992)
37. 강길진, 김관, 김성곤 : 쌀의 아밀로펙틴 분자구조와 밥의 텍스처. *한국식품과학회지*, **27**, 105 (1995)
38. 강길진, 김관, 김성곤 : 열수 가용성 쌀전분의 구조와 전분의 구조 및 밥의 텍스처와의 관련성. *한국식품과학회지*, **27**, 757 (1995)
39. Juliano, B.O., Villareal, R.M., Villareal, C.P., Takeda, Y. and Hizukuri, S.: Varietal differences in properties among high amylose rices. *Starch*, **39**, 390 (1987)
40. Takeda, Y., Hizukuri, S. and Juliano, B.O.: Structure of rice amylopectins with low and high affinities of iodine. *Carbohydr. Res.*, **168**, 79 (1987)
41. Hizukuri, S., Takeda, Y. and Maruta, N.: Molecular structures of rice starch. *Carbohydr. Res.*, **189**, 227 (1989)
42. 강길진, 김관, 김성곤 : 열수 불용성 쌀 전분의 구조적 성질. *한국식품과학회지*, **27**, 631 (1995)

(1996년 6월 3일 접수)