

쌀전분의 이화학적 성질에 미치는 명반 첨가의 영향

이신영 · 이상귀* · 김광중 · 권익부**

강원대학교 맘효공학과, *(주)기린, **롯데그룹 중앙연구소

Effects of Alum on the Physicochemical properties

Shin-Young Lee, Sang-Gui Lee*, Kwang-Joong Kim and Ik-Boo Kwon**

Department of Fermentation Engineering, Kangwon National University, Chunchon

*Kirin Co., Ltd., **Lotte Group R & D center

Abstract

The effects of alum on the physicochemical properties of non-waxy and waxy rice starches were investigated. The swelling powers of non-waxy and waxy rice starches with 0.05~1.0%(w/w) alum were increased remarkably in comparison with rice starches without alum, but those of rice starches with alum above 1.0%(w/w) concentration were decreased slowly with the increasing amount of alum. While solubility of the non-waxy starch with 0.05~1.0%(w/w) alum was elevated gradually with the increasing temperature, that of the waxy starch was decreased regardless temperature. But solubilities of both rice starches with alum concentration above 1.0%(w/w) exhibited no significant changes. The more alum in the system, the higher and the lower blue value were resulted in non-waxy rice starch and waxy rice starch, respectively. From amylograms, it was found that alum increased breakdown and initial pasting temperatures for both rice starches, but reduced setback.

Key words: Alum, Non-waxy and waxy rice starch, Physicochemical property

서 론

일반적으로 염류는 전분업자의 이화학적 성질에 크게 영향을 주어 밀 및 옥수수 전분의 경우 팽윤력과 amylograph의 호화 양상을 크게 변화시킨다^[1,2]. 명반(alum)은 황산 알루미늄과 알칼리 금속, 칼륨, 암모늄과 같은 1가 금속의 황산염이 만드는 $M^1Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 형의 복합염이다. 함유하는 1가 금속에 따라 칼륨 명반, 암모늄 명반으로 명명하나 단순히 명반이라 하면 칼륨알루미늄 명반을 가리킨다^[3,4].

이들 명반은 1797년 Chaptal, Vaccuelin¹에 의해 화학적 조성이 밝혀진 이래 염료, 제지, 식물성아교, 세멘트 및 풍선 등의 가공식 또는 철라틴의 강화, 세��, 분말, 정수 및 당의 청정 등의 중요 첨가 소재로서 사용되어 왔다. 기타 보색제 등의 목적으로 가지절임, 김치 등에 0.2~2% 첨가되고 있다^[5]. 그러나 전분질 식품에의 이용은 소(穡)명반의 경우 팽창제의 일부로서 소(穡)과 자류에 이용되고 있음이 보고 되었을 뿐이며^[3, 6], 당면 제

조에서 사용됨이 알려지고 있으나 과학적 근거자료는 찾기 어렵거나 없는 실정이다.

일반적으로 1가의 알칼리 금속은 전분업자의 팽윤을 촉진하는 작용이 강하고 2가의 알칼리 토류금속은 팽윤을 억제하는 작용이 있는데^[7], 명반은 수용액 상태에서 음이온 및 양이온 성질을 모두 가지는 복합염이므로 전분의 성질을 크게 변화시킬 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 명반($Al \cdot K(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)을 사용하여 명반이 맵쌀 및 찹쌀전분의 이화학적 성질에 미치는 영향을 조사검토하여 전분의 가공에 대한 기초 자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구의 재료는 1988년도에 수화, 도정한 인천직할시 울왕동 산의 맵쌀(추정) 및 찹쌀(통일)이며, 명반은 99.5% 순도를 갖는 $Al(KSO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 로 시중약국에서 구입하여 사용하였다.

전분의 분리

전분은 알칼리 침지법^[8]을 사용하여 분리, 정제하였다. 정제된 전분은 2일간 풍선후 100 mesh로 분쇄하여 사

Corresponding author: Shin-Young Lee, Department of Fermentation Engineering, Kangwon National University, 192 Hyoja-dong, Chunchon, Kangwon-do 200-701, Korea

용하였다. 이와 같이하여 조제한 맵쌀 및 찹쌀전분의 수분함량은 각각 10.6 및 11.3%이었고, 아밀로오스 함량은 각각 19.2 및 1.4%이었다.

팽윤력과 용해도

전분의 팽윤력 및 용해도는 Schoch⁽⁹⁾의 방법에 따라 측정하였다. 즉, 시료전분 500 mg을 250 ml 원심분리관에 취하고 중류수 70 ml를 가하여 잘 혼탁시켰다. 이때 명반첨가의 경우에는 미리 물에 녹인 명반을 전분의 건물중량에 대하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 및 5.0%(w/w)가 되게 첨가하였다. 50, 60, 70 및 80°C의 각 온도에서 200 rpm으로 교반하면서 30분간 가열한 후에 100 ml로 희석하고 1000 rpm에서 30분간 원심분리하였다. 이때 찹쌀의 경우는 60°C 이상에서는 점도가 높아 원심분리가 곤란하므로 50, 53, 57 및 60°C에서 건조시킨 후에 증발접시에 남은 시료무게(A) 및 침전된 전분의 무게(B)를 측정하고 다음식에 의하여 팽윤력 및 용해도를 각각 구하였다.

$$\text{Swelling power} =$$

$$\frac{B \times 100}{\text{Sample weight(db)} \times (100\% - \text{Solubles \%})}$$

$$\% \text{ Solubles} = \frac{A \times 100}{\text{Sample weight(db)}}$$

Blue value

Blue value는 Gilbert와 Spragg⁽¹⁰⁾의 방법을 개량하여 측정하였다. 즉, 시료전분 10 mg과 dimethylsulfoxide 5 ml를 50 ml 원심분리관에 넣고 80°C에서 40분 동안 훈들어 주면서 가열시킨 후 170×g에서 30분간 원심분리하였다. 이때, 명반첨가의 경우에는 미리 물에 녹인 명반을 전분의 건물중량에 대하여 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 및 5.0%(w/w)가 되게 첨가하였으며, 찹쌀의 경우는 60°C 이상에서 원심분리가 어려워 57°C에서 행하였다.

원심분리 후의 상등액은 1 N HCl로 pH를 5~7 범위로 조절하였고, 이 용액 1 ml를 취하여 여기에 오오도용액(0.2% I₂-2% KI) 0.5 ml를 첨가한 다음 중류수로 50 ml가 되게 하였다. 실온에서 20분간 밀색사킨 다음, 이 용액을 UV-VIS spectrophotometer(Perkin-Elmer 552S)로 400~700 nm에서 주사하여 최대흡수파장 및 이때의 흡광도를 구하였고, 다음 식으로 blue value를 하였다.

$$\text{Blue vale} = \text{Absorbance} \times 4/C$$

여기서 C는 전분 용액의 농도(mg/dl)이다.

호화양상의 측정

시료전분의 화화양상은 Bhattacharya⁽¹¹⁾의 방법에 따라 시료전분용액(7%, db) 500 ml를 amylograph 용기에 넣은 다음 30°C부터 94.5°C 까지 1.5°C/min의 일정한 속

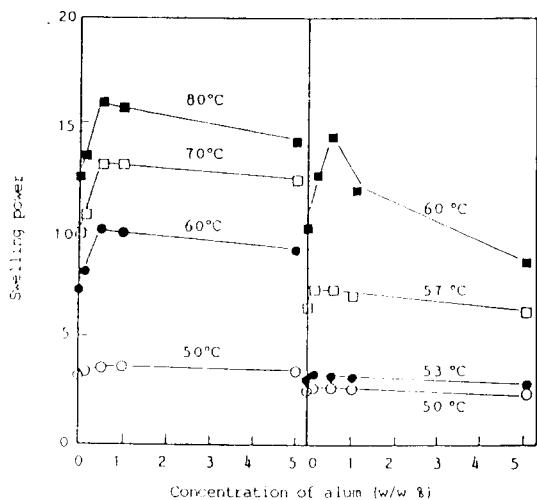


Fig. 1. Swelling powers of non-waxy (left) and waxy (right) rice starches at various alum concentrations

도로 가열하여 94.5°C에서 15분간 유지시킨 후 가열할 때와 같은 속도로 50°C까지 냉각하였다. 명반을 첨가하는 경우에는 전분의 건물중량에 대하여 명반을 0.1%(w/w) 첨가하여 측정하였다. 이와 같이 하여 얻어진 amylogram으로부터 화화온도, 최고점도 η_{max} , 최고점도 94.5°C를 15분간 유지시킨 후의 점도 변화 $\Delta\eta_{94.5}$, setback $\Delta\eta_{50}$, breakdown 및 최고점도 온도 등의 특정값을 구하였다.

결과 및 고찰

팽윤력 및 용해도

맵쌀 및 찹쌀전분의 명반 첨가에 따른 팽윤력 측정 결과는 Fig. 1과 같다. 명반 첨가의 유무에 관계없이 두 전분 모두 가열온도의 상승에 따라 팽윤력의 증가를 보였다. 명반을 첨가한 경우의 팽윤력은 무첨가시보다 각 온도에서 명반농도 1.0%(w/w)까지는 증가하였으나 이 농도 이상에서는 찹쌀전분의 60°C 처리구를 제외한 모든 처리구에서 완만하게 감소하는 경향을 나타내었다. 맵쌀전분의 경우 이러한 현상은 60°C 이상에서 더욱 현저하였고, 따라서 60°C 이상에서 명반이 맵쌀전분의 팽윤력을 크게 촉진하는 것으로 판단되었다.

일반적으로 팽윤력은 전분입자내의 결합력이 강한 미셀(micelle) 구조를 갖는 경우가 제한을 받게 된다⁽¹²⁾. 60°C 이상에서 팽윤력 촉진시키는 현상은 명반이 전분의 미셀구조 즉, 입자간의 결합력을 약화시켜 전분입자에 대한 물 흡수능을 촉진시키는 현상에 기인하는 것으로 생각되었다. 그러나 찹쌀전분의 경우는 명반 첨가농도가 높아짐에 따라 팽윤력은 각 온도에서 무첨가시보다 감소하는 경향을 보였으며, 이러한 현상은 가열온의 상승에

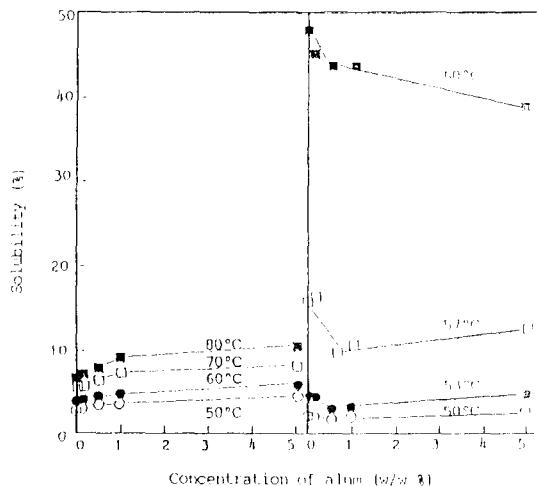


Fig. 2. Solubilities of non-waxy (left) and waxy (right) rice starches at various alum concentrations

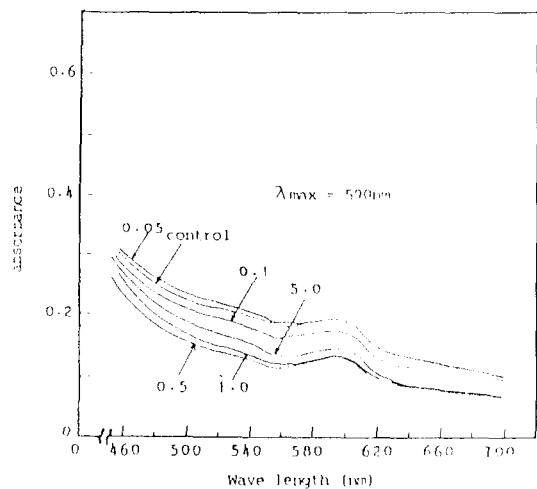


Fig. 4. Visible absorption spectra of iodine complex of waxy rice starch at different alum concentrations

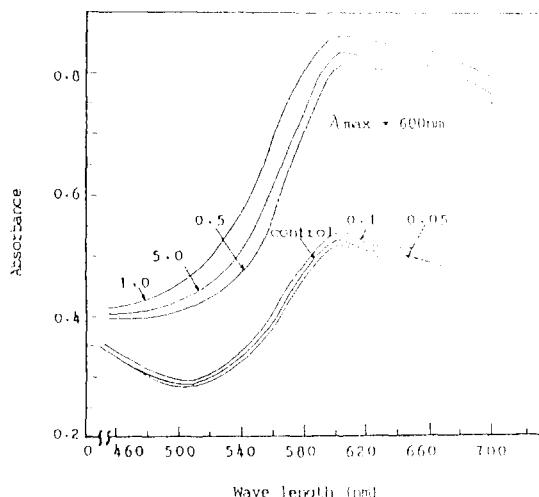


Fig. 3. Visible absorption spectra of iodine complex of non-waxy rice starch at different alum concentrations

따라 현저하게 나타나 맵쌀전분과는 시료간의 차이를 나타내었다.

한편, 맵쌀 및 찹쌀전분의 명반첨가에 따른 용해도 측정결과는 Fig. 2와 같다. 맵쌀전분의 용해도는 명반첨가로 농도 1.0% (w/w)까지는 온도 증가에 따라 점차 증가하였으나 이 농도 이상에서는 다소 완만한 증가를 보였다. 그러나 찹쌀전분은 맵쌀전분의 경우와는 반대로 명반농도 1.0% (w/w)까지는 온도에 관계없이 감소하였으며, 이 임계농도 이상일 때 60°C 이상에서는 거의 변화를 보이지 않은 반면, 60°C 이상에서는 미미한 감소를 보였다. 일반적으로 전분의 용해도는 amylose의 용출과

Table 1. Blue values of non-waxy and waxy rice starches at various alum concentrations

Alum concentration (w/w %)	Non-waxy	Waxy
0.00	0.092	0.008
0.05	0.090	0.008
0.10	0.094	0.007
0.50	0.181	0.005
1.00	0.207	0.005
5.00	0.203	0.006

밀접한 관련을 가지고¹²⁾ 맵쌀과 찹쌀전분의 이러한 결과는 명반이 amylose의 용출을 크게 촉진시키는 것과 관련되는 것으로 생각되었다.

Blue value

명반이 amylose의 용출을 촉진하는 지의 여부를 보다 명확히 살펴보기 위하여 맵쌀 및 찹쌀전분의 명반 0~5% (w/w) 첨가에 따른 용출물의 가시흡수 스펙트럼 및 blue value를 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 3, 4 및 Table 1과 같다. 최대 흡수파장은 명반첨가 농도에 관계없이 맵쌀전분 용출물의 경우는 600 nm (Fig. 3)이었으며, 찹쌀전분의 경우는 590 nm (Fig. 4)이었다.

한편, 최대 흡수파장에서의 흡광도로부터 구한 blue value (Table 1)는 맵쌀전분의 경우 명반 농도 0.5% (w/w) 까지는 0.092에서 0.203까지 명반 농도가 높아질수록 증가하는 경향을 보였으며, 이 농도 이상에서는 미미한 변화를 보여 맵쌀전분의 용해도 결과 (Fig. 2)와 잘 일치하는 경향을 보였다.

또, 찹쌀전분 용출물의 blue value도 명반농도 0.5% (w/w) 까지는 0.008~0.005 범위에서 감소경향을 보았다

Table 2. Effect of alum (0.1 w/w%) on rice starch amylograms. (7%, dry basis)

Sample	Initial pasting temperature ^a (°C)	Peak height (B.U.)	Peak temperature (°C)	Viscosity at 94.5°C (B.U.)	15 min. height ^b (B.U.)	Viscosity at 50°C (B.U.)	Break down (B.U.)	Set back (B.U.)
Control								
Non-waxy	64.5	620	85.5	400	280	450	340	170
Waxy	62	600	66	275	240	275	360	35
With alum								
Non-waxy	66	520	82.5	210	90	65	530	-15
Waxy	63	700	66	210	100	75	600	-5

a: Temperature at which the initial rise in the curve reached 10 B.U.

b: Peak height after 15 min. Holding at 94.5°C

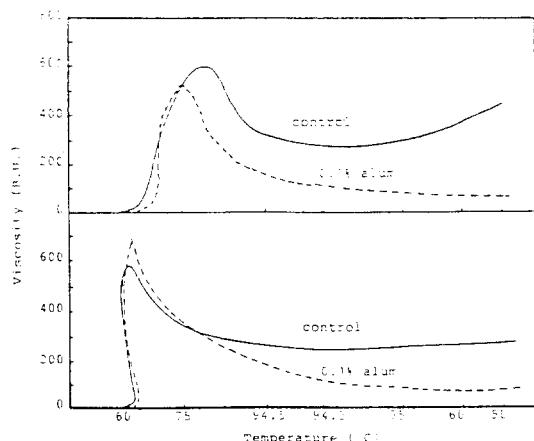


Fig. 5. Brabender amylograms of non-waxy (top) and waxy (bottom) rice starches in the absence or presence of 0.1%(w/w) alum

가 이 농도 이상에서는 미미한 증가를 보여 역시 찹쌀 전분의 용해도(Fig. 2) 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다. 일반적으로 blue value는 전분입자의 구성성분과 I_2 와의 친화성을 나타내며 직선상태의 분자량 정도를 비교하는 값이므로⁽¹³⁾ 명반 첨가에 따른 blue value 값의 변화는 용출된 amylose 함량의 차이를 반영하는 사실이라 볼 수 있다.

따라서 이러한 결과로부터 명반이 amylose의 용출을 촉진시킴을 확인할 수 있었으며, 맵쌀과 찹쌀전분의 차이는 찹쌀전분의 경우 amylose가 거의 존재하지 않기 때문이라고 생각되었다.

호화양상

시료전분의 amylogram은 Fig. 5와 같으며, 이로부터 구한 접도특성값은 Table 2와 같다. 맵쌀전분의 호화개시온도는 64.5°C 이었고, 85.5°C에서 $\eta_{max}=620$ B.U.의 값을 나타내었다. 또 breakdown은 240 B.U. 그리고 setback은 170 B.U.이었다. 찹쌀전분의 경우 호화개시온도는

62°C로 66°C에서 $\eta_{max}=620$ B.U.의 값을 나타내었다. 또, breakdown은 360 B.U. 그리고 setback은 35 B.U. 이었다.

이들 결과는 쌀전분의 호화 및 pasting 특성에 대한 다른 연구자의 보고⁽¹⁴⁾와도 거의 유사하였다. 그러나 명반 0.1%(w/w) 첨가로 호화개시온도는 두 전분 모두 1~2°C 증가하였으며, 최고점도는 찹쌀전분에서는 증가하였고 맵쌀전분에서는 감소하였다.

이러한 명반 첨가에 의한 호화개시온도의 증가는 다소의 호화억제효과가 있음을 나타내는 사실로 명반(AIK (SO_4)₂·12H₂O형 복합염)의 SO_4^{2-} 이온 존재에 기인하는 것으로 생각되었다.

한편, 0.1% 명반 첨가의 경우 breakdown값은 맵쌀전분의 경우는 240 B.U.에서 530 B.U.로 그리고 찹쌀전분은 360 B.U.에서 500 B.U.로 증가하였으며, setback값은 맵쌀전분의 경우 170 B.U.에서 -15 B.U.로 찹쌀전분은 35 B.U.에서 -25 B.U.로 감소하였다.

일반적으로 breakdown값은 열 및 전단력에 대한 저항력의 척도이고⁽¹⁵⁾ setback값은 전분의 노화특성과 밀접한 상관성을 갖는 값이다⁽¹⁶⁾. 그러므로 이러한 결과로부터 명반은 쌀전분의 열 및 전단력에 대한 저항력을 감소시키며 아울러 노화억제 효과를 나타내는 것으로 판단되었다. 각종 유기 및 무기이온의 존재는 노화에 영향을 주어 음이온 중에는 CNS, PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , I, NO_3^- , Br, Cl, CH_3COO^- , F, SO_4^{2-} 의 순으로 양이온 중에서 Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K⁺, Na⁺, Li⁺의 순으로 노화를 저지하는 작용이 크다고 보고되었다^(11,17). 따라서 명반 첨가에 의한 노화억제 효과는 명반 중의 SO_4^{2-} , K⁺이온 존재에 기인하는 것으로 생각되었다.

요약

명반이 맵쌀과 찹쌀전분의 이화학적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 맵쌀 및 찹쌀전분의 팽윤력은 두 전분 모두 대조구보다 명반 0.05~1.0%(w/w) 첨가구에서 증가하였으며, 이 농도 이상에서는 완만하게 감소하는

경향을 나타내었다. 용해도는 맵쌀전분의 경우 명반 0.05~1.0%(w/w) 첨가구에서는 온도증가에 따라 점차 증가한 반면, 찹쌀전분의 경우는 온도에 관계없이 감소하였으며, 이 농도 이상에서는 두 전분 모두 거의 변화를 보이지 않았다. Blue value값은 명반농도가 증가할수록 맵쌀전분의 경우는 증가한 반면, 찹쌀전분에서는 감소하였다. Amylography에 의한 호화양상에 있어서는 명반 1.0%(w/w) 첨가가 맵쌀 및 찹쌀전분의 호화개시 온도와 breakdown값을 증가시켰고 setback값은 감소시켰다.

문 헌

1. Medcalf, D.G. and Gilles, K.A.: Effect of a Lyotropic Ion Series on Pasting Characteristics of Wheat and Corn Starches. *Die Starke*, **4**, 101(1986)
2. 정혜민, 안승요, 김성곤 : 아끼바레 및 밀양 23호 쌀전분의 이화학적 성질비교. *한국농화학회지*, **21**, 187(1982)
3. 日本厚生省 環境衛生局 食品化學課 編 : 食品中 食品添加物分析法. (株)講談社, 東京, p.70(1982)
4. 石館 守三 食品添加物公定書 説明書. 廣川書店, 東京, B-912(1979)
5. Windholz, M. and Nudavari, S.: *The Merck Index*. 10th Ed., Merck and Co., Inc., p.362(1983)
6. 岸 貞之轉 : 食品添加物便覽. (株)食品と科學社, 東京, p. 188(1984)
7. 中村, 鈴木 : 澱粉科學實驗法. 朝倉書店, 東京, p.239(1979)
8. Yamamoto, K., Sawada, S. and Onogaki, T.: Properties of Rice Starch Prepared by Alkali method with Various Conditions, *Denpun Kagaku*, **20**, 99(1973)
9. Schoch, T.J.: Swelling Power and Solubility of Granular Starch. In "Method in Carbohydrate Chemistry", ed. by R.L. Whistler, Academic press, New York, N.Y., **4**, p.106(1964)
10. Gilbert, G.A. and Spragg, S.P.: Iodimetric Determination of Amylose. In "Method in Carbohydrate Chemistry, Vol. 4", ed. by Whistler, R.L., Academic Press, New York, p.168(1964)
11. Bhattacharya, K.R. and Sowbhagya, C.M.: On Viscograms and Viscography with Special Reference to Rice Flour. *J. Texture Studies*, **9**, 341(1978).
12. 박홍현, 이규한, 김성곤 : 수분-열처리에 의한 밤전분의 물리화학적 성질의 변화. *한국식품과학회지*, **18**, 505(1986)
13. 김영희, 김영수 : 보리전분의 특성에 관한 연구. I. 보리전분의 입경부포, Amylose 함량, Blue Value에 대하여. *한국식품과학회지*, **6**, 31(1974)
14. Goshima, G. and Kubo, K.: Classification of Various Starch Granules by Pasting Characteristics before and after Defatting. *Nippon Shokuhin Kogyo Gokkaishi*, **31**, 429(1984)
15. Schoch, J.J.: Microscopic Examination of Modified Starches. *Anal. Chem.*, **28**, 382(1956)
16. 최형택, 이신영, 양웅, 오두환 : 탈지 및 지방산첨가가 밤전분의 이화학적 특성에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **20**, 838(1988)
17. Tipples, K.H.: Uses and Application. "In The Amylograph Handbook", ed. by Shuey, W.W.C. and Tipples, K.H., Physical Testing Methods Committee of AACC, Minnesota, p.12(1980)

(1993년 4월 17일 접수)