

몇 가지 식품의 이화학적 특성 및 균증식 억제에 대한 점토광물 처리의 영향

정옥진 · 우관식 · 김광엽 · 이희봉 · 정현상*
충북대학교 식품공학과

Effects of Clay Minerals Treatment on the Physicochemical Characteristics and Growth Inhibition of Microorganism of Some Foods

Ok-Jin Jeong, Koan Sik Woo, Kwang-Yup Kim, Hee-Bong Lee, and Heon-Sang Jeong*
Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University

To investigate potential characteristics of clay minerals (illite, kaolin, zeolite, vermiculite, and bentonite) for food industry application, antioxidative properties of clay minerals, electron-donating ability (EDA), peroxide value (POV), and thiobabitaric acid (TBA) were measured, and antimicrobial activity against several food spoilage microorganisms were evaluated by minimum inhibition concentration (MIC) method. Changes in components by cooking clay minerals added to stored rice were measured by GC-MS. DPPH (1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) analysis results revealed bentonite has strongest EDA at 20.6%. Antioxidant activities measured based on POV were similar to DPPH results. Induction period of linoleic acid with vermiculite was longest among. TBA results revealed zeolite has strongest antioxidant ability. Growth inhibition against *E. coli* and *S. aureus* was observed in illite, vermiculite, and zeolite. Aroma components indicated decrease in hexanal, pentanal, nonanal, linoleate, stearic acid, and oleic acid when clay minerals were added to stored rice. These results indicate that several clay minerals have antioxidative and antimicrobial abilities and improve flavor profiles in stored rice.

Key words: clay minerals, antioxidative properties, growth inhibition of microorganism, aroma, physical properties

서 론

점토광물(clay mineral)은 점토와 뚜렷이 구분되는 용어로서, 점토는 구성물질의 종류에 관계 없이 오로지 입자의 크기만을 고려하는데 반하여, 점토광물은 광물의 결정구조에 바탕을 둔 분류개념이다. 즉, 점토광물이란 토양의 생성과정에서 재합성된 2차 광물로 크기가 0.002 mm 이하인 작은 입자이며, 점토를 구성하고 있는 그 결정구조에 의하여 점토 고유의 특수 성질을 나타내게 하는 광물들을 말한다(1). 점토광물은 그 구조 골격의 안전성 여하에 따라서 사면체에서의 Si⁴⁺이 Al³⁺으로 치환되거나 아니면 Mg²⁺가 Fe²⁺이나 Al³⁺로 치환되는 수도 있다. 뿐만 아니라, 층과 층 사이의 공간에 하나의 이온 또는 이온기를 가짐으로써 전기적 균형을 유지하게 되는데, 흔히 K⁺나 Na⁺ 또는 Ca²⁺ 이온이 가장 흔히 들어가는 단일이온이다. 점토를 구성하는 점토광물은 모두 층간 구조와 튜브구조를 이루고 있고, 이러한 구조 특성상 입자의 내부에도 H₂O가 출입하는 현상이

일어나기 때문에, 외부 표면과 내부 표면을 둘 다 포함하는 단위질량당 표면적이 대단히 커서, 1g당 표면적이 500-1,000 m²에 달한다. 이들의 표면은 - 또는 + 의 전하를 갖고 있고, 반대 전하를 가진 이온을 끌어당기는 등 각종 현상을 일으킨다. 따라서 점토는 큰 표면과 표면기능에 의해 여러 가지 화학적 물리적 특성을 나타내게 되는데, 예를 들어, 화학적 활성 또는 화학적 친화성이라고 일컬어지는 이온교환성, 흡착성, 화학약품과의 반응성, 유기·무기 복합체의 형성능, 촉매능, 팽윤성, 점성, 가소성 등을 갖는가 하면, 수중에서는 점토의 미세 입자가 분산·현탁하는 콜로이드적 성질을 나타내기도 한다(2-8).

점토광물은 작은 입자와 구조상의 특성상 활성표면적이 매우 커서, 각종 성분의 흡착·방출·고정, 산도, 통기성, 통수성 등 물리적 화학적 성질을 좌우하는 데 커다란 효과를 발휘하는 공통적 특성을 가지며(9), 일반적으로 이온교환용량이 높은 특성상 동물이 섭취하였을 때 미량 무기물을 비롯한 영양소 이용을 개선(10)하며 장 내 유해가스 흡착 및 연변 방지 등의 효과가 인정되어 왔다(11-12). 이처럼 국내산 점토광물 중에는 각종 부수적인 효과를 기대할 수 있음에도 불구하고, 구체적인 연구개발에 의한 식품산업적 가치 확인이 충분히 이루어지지 않고 있는 실정이다.

현재 우리나라에서 식품첨가물로서 지정되어 있는 불용성광물성물질은 diatomaceous earth, kaolin, bentonite, acid clay,

*Corresponding author: Heon-Sang Jeong, Department of Food Science and Technology, Chungbuk National University, 12 Gaesing-dong, Cheongju, Chungbuk 361-763 Korea
Tel: 82-43-261-2570
Fax: 82-43-271-4412
E-mail: hsjeong@chungbuk.ac.kr

talca, perite 등 6종이며, 식품첨가물공전에 acid clay를 제외한 나머지 품목에 대하여 성분규격을 설정하고 있다. 또한 이들 불용성광물성물질은 “식품의 제조 또는 가공상 필요불가결한 경우 이외는 사용하지서는 아니되며, 식품중의 잔존량은 0.5% 이하”로 규정되어 있다(13). 그러나 illite와 zeolite, vermiculite 등의 점토광물의 식품에 대한 생리적인 활성, 유해성 및 유용성에 관한 연구는 식품첨가물로 지정되어 있지 않은 이유로 보기가 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 우리나라와 같은 자원부족 국가에서 산업의 국제경쟁력을 높이기 위해서는 부가가치가 높은 제품의 생산전략과 함께 부존자원을 최대한 개발하여 효과적으로 활용하는 자원전략이 동시에 필요하기 때문에 국내산 점토광물들의 식품 산업적인 잠재적 가치를 알아보고, 그 활용특성에 대하여 연구하고자 점토광물이 이온 또는 이온기를 가지고 있고 g당 표면적이 넓은 점을 기초로 하여 항산화성, 항균성 등의 생리활성과 물성변화와 향기흡착능 등을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용된 점토광물은 포항시 왕포화화학 기술연구소로부터 분말 형태로 제공받은 것으로 illite, kaolin, zeolite, bentonite 및 vermiculite를 사용하였으며, DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl)에 의한 전자공여능, 과산화물가 및 TBA가 (thiobarbituric acid value) 측정시 0.5% 이하로 첨가하여 실시하였다.

항산화 활성 측정

전자공여능(electron donating ability, EDA)은 Blois(14)와 Kim 등(15)의 방법을 변형하여 측정하였다. 즉 1×10^{-4} M DPPH(1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl) 용액(99.9% methanol에 용해) 3 mL에 각 점토광물을 0.5%씩 가한 후 525 nm에서 30분 동안의 흡광도 감소치를 측정하였다. 흡광도를 측정할 때 셀에 분주되는 각 점토광물에 의한 흡광도의 차이는 점토광물만의 흡광도를 측정하여 보정해 주었고, 이때 전자공여능은 시료 첨가구와 비첨가구의 흡광도 차이를 백분율로 나타내었다. 과산화물가는 Hayase와 Kato(16)의 방법으로 측정하였다. 즉, 50 mL 캡튜브에 linoleic acid 1 g을 취한 후 에탄올 20 mL를 가해 linoleic acid를 녹이고 각 점토광물을 0.5%씩 가한 후 0.2 M 인산완충용액(pH7.0) 25 mL를 가해 혼합한 다음 50°C에서 7일 동안 저장시켰다. 그 후, 이 반응 용액을 300 mL 분액여두에 옮긴 다음 소량의 물과 식염 2 g을 가하고 클로로포름 25 mL를 사용해 3회 추출한 다음 하층을 250 mL 삼각 플라스크에 모으고 초산 25 mL와 포화 KI용액 1 mL를 가해 1분간 진탕한 후 압소에 10분간 방치한 다음 증류수 50 mL를 가하고 1% 전분용액을 지시약으로 하여 0.01 N 티오황산나트륨 용액을 적정하였다. 또한 TBA가는 Mitsuda 등(17)과 Sidwell 등(18)의 방법에 따라 0.1 M 인산완충용액(pH7.0)과 에탄올을 4:1로 혼합한 용매에 linoleic acid를 0.03 M이 되도록 첨가하여 기질용액으로 하였고 이 기질용액 20 mL에 0.1 M 인산완충용액(pH7.0) 19.2 mL, 그리고 각 점토광물을 0.5%씩 첨가한 후 40°C로 유지되는 항온기에서 계속 진탕하여 5일 동안 저장시키며 TBA가를 측정하였으며, 첨가되는 점토광물 자체의 혼탁정도를 배제하기 위하여 모든 시험은 점토광물을 첨가한 대조구를 설정하였다. 항산화활성에 대한 실험은 모든 시료에 대하여 3회 반복실험을 한 후 통계처리 하였다.

점토광물이 미생물의 생육에 미치는 영향

점토광물이 미생물의 생육에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 일반적으로 식품에 존재하여 식중독을 일으키는 균으로 알려진 *Staphylococcus aureus* ATCC 6633, *Listeria monocytogenes* ATCC 19111, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, *Escherichia coli* ATCC 27662, *Pseudomonas fluorescens* ATCC 9027 균을 사용하였으며, *Listeria monocytogenes* ATCC 19111의 생육배지로는 Tryptic soy broth(Difco, Detroit, MI, USA)를 사용하였고, 나머지 균의 생육배지로는 Mueller Hinton broth(Difco, Detroit, MI, USA)를 사용하였다. 시험 균주가 접종된 사면배지에서 백금으로 취해 10 mL 액체배지에 접종하여 30°C에서 24시간 배양시킨 배양액 0.1 mL를 다시 10 mL 액체배지에 접종하여 30°C에서 24시간 배양시켰다. 이 균주 배양액 0.1 mL를 취해 각 점토광물질이 10, 100, 1000 ppm의 농도별로 함유된 broth 50 mL에 접종한 후 30°C에서 72시간동안 배양하면서 12시간 간격으로 1 mL를 취하여 spectrophotometer를 사용하여 620 nm에서 흡광도를 측정하여 균의 증식정도를 비교하였으며, 2회 측정하였다.

물김치 무의 물리적 특성

무를 깨끗이 씻어 잔뿌리를 제거한 후, 밑 부분과 머리 부분을 제외한, 가운데 부분 중에서 무심 부분을 제외한 부분을 $3 \times 3 \times 0.5$ cm 크기로 일정하게 썰어 실험에 사용하였다. 600 mL 비이커에 무 300 g씩 담고 각각에 2%의 소금을 첨가하여 20°C에서 12시간 정지한 후 0.1%의 각 점토물질이 함유된 증류수로 3회 세척하고 채반에 건져 물기를 뺀 다음 20°C에서 5일간 저장하였다.

저장기간 동안에 발생하는 무의 조직 변화를 rheometer(RT-3010D, Rheotech, Japan)를 이용하여 응력완화특성 및 파손강도를 측정하였다. 응력완화는 시료를 10 kg의 load cell이 장착된 rheometer로 수직방향으로 일정한 압축속도(200 mm/min)로 일정 변형(20%)에 도달시킨 다음 측정하였다. Adapter는 1000 Stress Relaxation을 사용하여 10회 반복 측정하였다. 내부조직의 강도를 나타내는 파손강도는 일정 크기시료를 압축속도 200 mm/min에서 측정하였고 adapter는 0760 Penetration shearing (60°)를 사용하여 10회 반복 측정하였다.

고미의 취반과 향기성분 분석

1998년산 정부미 200 g을 맑은 물이 나올 때까지 5-7회 수세한 다음, 40분간 침수한 후 체에 걸러 물기를 없애고, 밥맛이 가장 선호되었던 물의 배수인 수세 전 쌀 무게의 1.2배의 물과 각 점토광물 0.1%씩을 첨가하여 삼성 압력 밥솥(SJ-A3070)을 사용하여 자동 소화가 된 후 그대로 20분간 뜸을 들여 취반하였다. 취반된 쌀의 고미취 분석을 위해 Lickens and Nickerson type 증류추출장치(SDE)(19) 장치를 사용하여 상압하에서 각 점토광물이 첨가된 쌀의 향기성분을 추출하였다. 즉 취반한 쌀 200 g과 증류수 600 mL에 2L 증류용 플라스크에 넣고, 50 mL diethyl ether를 추출용 플라스크에 넣은 후 3시간 동안 추출하였다. 여기서 얻은 추출액은 무수황산나트륨으로 탈수한 후 진공농축기(Rotavapor R-114, Büchi, Switzerland)로 30°C를 유지하면서 농축한 후 질소가스 하에서 1 mL까지 농축하였다. 농축한 시료를 가스스크로마토그래피(Varian star 3400 CX)를 이용하여 분석하였는데, 컬럼은 HP-FFAP(30 m \times 0.25 mm)를 오븐온도는 40°C에서 10분간 유지한 후 분당 3°C로 230°C까지 상승시켰으며 이 온도에서 10분간 유지하였다. 검출기는 FID(flame

Table 1. Electron donating ability (EDA) of BHT and clay minerals (0.5%)

Sample	Electron donating ability (%)
Illite	2.8±0.25
Kaolin	5.0±0.23
Zeolite	6.0±0.24
Bentonite	20.6±1.33
Vermiculite	13.0±0.75
BHT	95.4±1.63

ionization detector), 주입구 온도는 230°C, 검출기 온도는 250°C, carrier gas는 질소를 사용하였다. GC-MS는 Hewlett Packard사의 GCD G1800B를 사용하였으며, 화합물의 동정은 GC-MS로 얻은 mass spectrum을 Wiley 275L Data base로 검색하여 동정하였다. GC/MS결과와 GC결과의 상호관계는 n-alkane류 C₈-C₂₈ (Sigma Aldrich Co., USA)에서 얻은 retention index를 비교하여 구하였다.

결과 및 고찰

점토광물의 항산화 활성

여러 점토광물과 BHT와의 항산화활성을 전자공여능으로 측정하여 비교한 결과는 Table 1과 같다. 점토광물과 BHT를 DPPH용액에 0.1%씩 첨가한 후 전자공여능을 측정하여 항산화활성을 비교한 결과 점토광물의 전자공여능력은 BHT의 전자공여능력(95.4%) 보다 낮았지만 각 점토광물에서 모두 항산화활성을 나타내었다. 각 점토광물간의 항산화 활성은 bentonite에서 20.6%로 점토광물 중 가장 높은 항산화 활성을 나타내었고 vermiculite, zeolite, kaolin, illite 순으로 항산화 활성이 나타났다. 점토광물의 항산화 활성은 이들 표면과 표면기능에 의해 나타나는 화학적 활성 또는 화학적 친화성이라고 일컬어지는 양이온 치환능력에 기인한 것으로 생각되며, 항산화 활성이 다른 점토광물 보다 높게 나타난 bentonite와 vermiculite는 양이온 치환능력(cation exchange capacity)이 각각 80-150 및 100-150 cmol/kg으로 kaolin(3-15 cmol/kg)과 illite(7.2 cmol/kg)보다 10-20배 이상의 많은 능력을 가지고 있기 때문이라 생각된다. 또한 illite의 양이온 치환능력은 다른 점토광물에 비하여 높지 않기 때문에 효율성과 활용성은 낮은 것으로 알려져 있다(20).

Linoleic acid에 BHT와 각 점토광물을 각각 0.5%씩 첨가한 후 50°C에서 7일간 저장하면서 과산화물가를 측정된 결과는 Fig. 1과 같다. 저장기간 7일 동안 control에서는 대단히 빠르게 POV값이 상승하였으나 각 점토광물 첨가군에서는 느리게 증가하여 항산화 효과가 있음을 나타내었다. 점토광물 종류별로 보면 vermiculite, bentonite, zeolite, kaolin, illite등의 순서로 산패지연효과를 나타내었으며, 이 중 vermiculite, bentonite, zeolite 등의 점토광물은 kaolin, illite에 비해 보다 우수한 산패지연효과를 나타냄을 알 수 있다. 이는 전자공여능에 의한 항산화활성 측정결과와 유사하며, 이와 같은 산패지연능력은 점토광물의 양이온 치환 능력에 의한 것으로 사료된다.

각 점토광물과 BHT의 항산화 활성을 linoleic acid를 기질용액으로 하여 시간의 경과에 따른 TBA값의 변화를 측정하여 비교한 결과는 Fig. 2와 같다. 각 점토광물의 항산화활성을 TBA값으로 비교한 결과 zeolite, kaolin, vermiculite, bentonite, illite 순으로 전자공여능과 과산화물가로 비교한 결과와 약간 다르

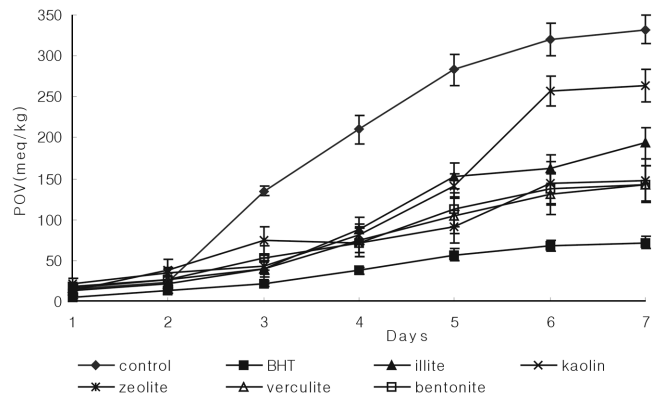


Fig. 1. Effects of clay minerals (0.5%) on oxidation of linoleic acid emulsion measured by POV.

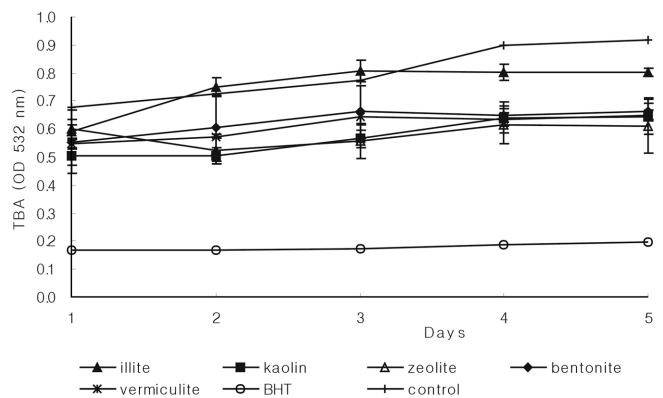


Fig. 2. Changes of TBA value of linoleic acid emulsion containing clay minerals (0.5%).

게 나타났다. 즉 zeolite, vermiculite, bentonite 등의 점토광물의 항산화활성 수준은 거의 비슷하였으나, kaolin의 항산화활성이 높게 나타났다. 이는 kaolin의 두 층간의 비교적 약한 결합으로 인해 kaolin내의 이온기가 DPPH용액에 존재하는 자유라디칼과 linoleic acid의 산화로 인해 생성되는 자유 라디칼에 작용하는 차이 때문이라 생각된다.

점토광물이 미생물의 생육에 미치는 영향

점토광물이 5개균주의 생육에 미치는 영향을 검토해 본 결과 첨가되는 점토광물의 양과 종류에 따라 생육특성이 변화하였는데 균의 증식정도는 점토광물 첨가량을 10 ppm에서 100 ppm으로 증가시키기에 따라 대부분의 균주에서 증식정도가 크게 감소하였지만, 점토광물 첨가량을 100 ppm에서 1,000 ppm으로 증가시키기에 따라서는 증식정도는 크게 변화하지 않았다. 대부분의 점토광물에 대해 크게 생육이 저해된 균은 *Staphylococcus aureus*로 이 균에 대한 각 점토광물의 첨가가 생육정도에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다.

Illite를 10, 100 및 1,000 ppm 수준으로 배지에 첨가한 후 5가지 균주에 대한 증식효과를 살펴본 결과 *E. coli*, *S. aureus*의 균주에 대한 증식억제효과는 100 ppm의 농도에서 흡광도 값이 각각 0.5747(±0.04)과 0.3122(±0.03)로 control 1.1588(±0.07)과 0.5222(±0.03)보다 낮아 높은 효과가 있는 것으로 나타났으며, 다른 균주에 대한 증식억제효과는 작게 나타났다. Kaolin을 첨가한 결과 illite 첨가구와는 달리 *E. coli* 균주에 대한 증식억제

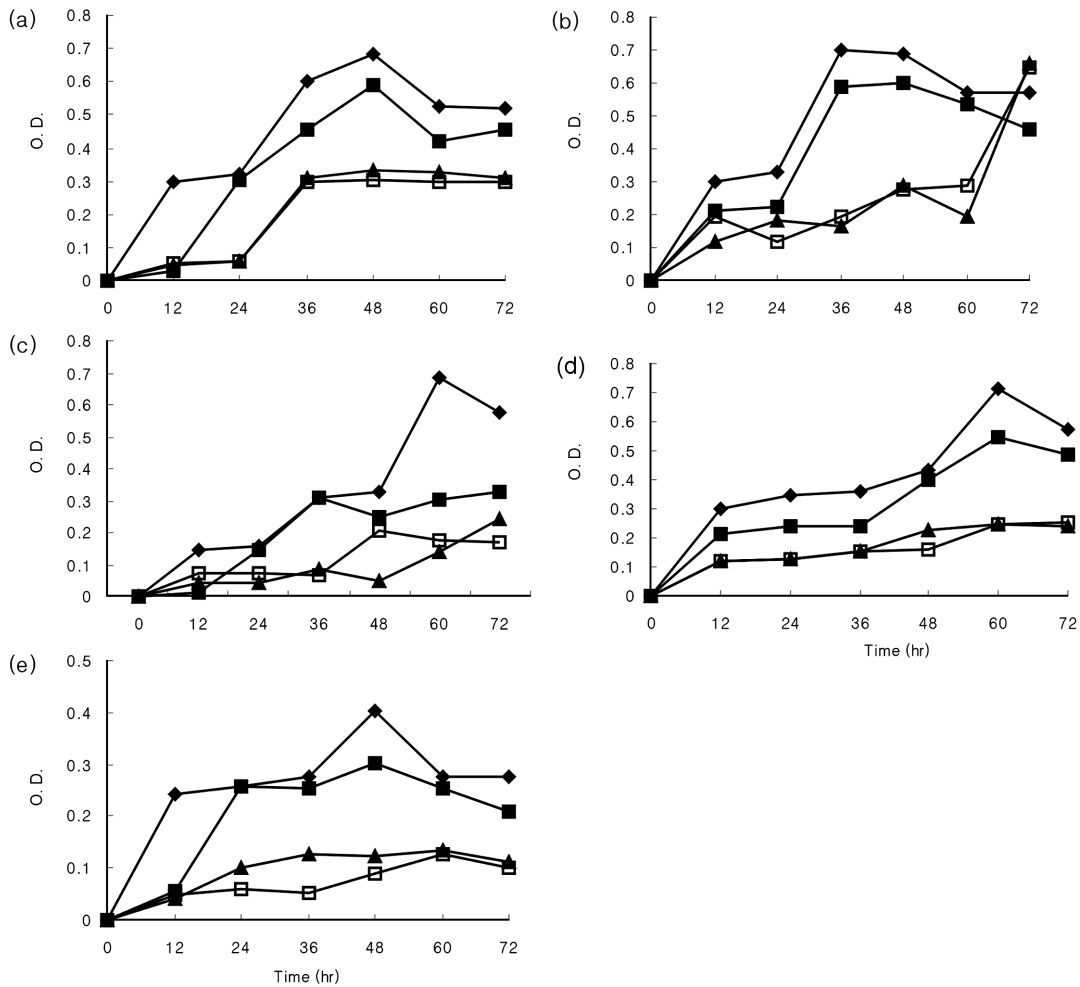


Fig. 3. Growth inhibition of clay minerals on *Staphylococcus aureus*.

◆ : control, ■ : 10 ppm, ▲ : 100 ppm, □ : 1,000 ppm. (a) illite, (b) kaolin, (c) zeolite, (d) vermiculite, (e) bentonite.

효과는 나타나지 않았다. *S. aureus*의 균주에 대해서는 증식억제효과를 나타내었지만 배양 60시간 이후에는 100 및 1,000 ppm의 kaolin을 첨가한 배지에서는 균 증식이 급격하게 진행되어 72시간에는 흡광도 값이 $0.6578(\pm 0.05)$ 과 $0.6493(\pm 0.06)$ 으로 오히려 control $0.5729(\pm 0.04)$ 보다 높아 더 많은 균이 증식된 것으로 나타났다. Zeolite, vermiculite 및 bentonite를 첨가한 처리구에서는 *E. coli*, *S. aureus*의 균주에 대해서만 증식 억제 효과가 나타났으며, *E. coli*에 대해서 점토광물은 배양초기에 높은 증식억제효과를 보이거나 배양말기로 갈수록 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났으나 *S. aureus*에 대해서는 배양초기부터 말기까지 높은 증식억제효과를 보이는 것으로 나타났다.

이와 같이 점토광물에 대한 *E. coli*, *S. aureus* 균주의 증식억제효과는 점토광물의 흡착능력과 염기 치환능력, 완충능력 등을 이용한 배지의 수분조절 및 배지 성분조성 등의 변화로 인해 균이 성장할 수 있는 환경조건을 악화시키기 때문에 증식억제효과가 나타난 것으로 사료된다.

점토광물 첨가시 무의 저장 중 물성 변화

2%의 소금에 절인 무를 각각의 점토광물로 세척한 후 20°C로 저장하면서 응력완화 및 파손강도를 측정된 결과는 Table 2와 같다. 각 점토물질로 세척한 후 저장 중 무의 응력은 control에 비해 변화가 작게 나타났으며, 특히 탄성도의 변화는 control

에 비해 작게 나타났다. 점토광물 중 kaolin을 첨가했을 때 탄성의 변화가 가장 적게 나타났다.

무의 파손강도는 저장기간 동안 control의 strength는 4.99 kg에서 4.52 kg으로 감소하였고, illite를 첨가했을 때 strength는 4.99 kg에서 4.70 kg으로, kaolin을 첨가했을 때는 4.71 kg, zeolite를 첨가했을 때는 4.71 kg, vermiculite를 첨가했을 때는 4.73 kg, bentonite를 첨가했을 때는 4.69 kg으로 감소하였다. 전체적으로 점토광물로 세척하여 저장한 무의 파손강도는 control에 비해 감소량이 작게 나타났으며, 이 중 vermiculite를 첨가한 무의 파손강도는 다른 것에 비해 높게 나타났다. Hardness의 변화는 control이 16.06 kPa에서 13.11 kPa, illite를 첨가했을 때 16.97 kPa에서 13.50 kPa, kaolin를 첨가했을 때 17.46 kPa에서 13.55 kPa, zeolite를 첨가했을 때 16.80 kPa에서 13.10 kPa, vermiculite를 첨가했을 때 17.49 kPa에서 13.05 kPa, bentonite를 첨가했을 때 16.32 kPa에서 13.85 kPa로 감소하였다. 점토광물 첨가시 control에 비해 그 변화가 작게 나타났으며, bentonite를 첨가하였을 경우 가장 적은 변화를 보였으며, 이는 응력완화 결과와 유사하게 나타났다. 무의 물성에 영향을 주는 요인은 무의 세포벽을 구성하는 헤미셀룰로오스 및 펙틴질과 같은 성분들이 점토광물의 이온들에 의해 단단해지기 때문인 것으로 생각되며 이에 대한 좀더 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

Table 2. Stress relaxation characteristics and breaking test of radish kimchi treated with clay minerals (0.1%)

Clay minerals	Day	Alleviation time (sec)	Elasticity (kPa)	Strength (kg)	Hardness (kPa)	Surrender (kPa)
Control	1	21.7 ± 1.15	1728.6 ± 21.52	4.99 ± 0.04	16.06 ± 0.12	81.62 ± 1.03
	2	22.9 ± 0.90	1836.6 ± 22.43	4.99 ± 0.05	15.79 ± 0.16	81.62 ± 1.06
	3	25.3 ± 0.45	2099.0 ± 23.61	4.68 ± 0.05	14.67 ± 0.05	76.44 ± 1.23
	4	26.3 ± 0.47	1679.2 ± 19.99	4.59 ± 0.10	13.25 ± 0.12	76.21 ± 1.97
	5	24.3 ± 0.44	1959.0 ± 31.42	4.52 ± 0.07	13.11 ± 0.09	75.95 ± 1.40
Illite	1	22.1 ± 0.59	1959.0 ± 10.84	4.99 ± 0.12	16.97 ± 0.08	81.62 ± 0.68
	2	23.2 ± 0.61	1959.0 ± 17.32	4.99 ± 0.14	16.05 ± 0.07	81.61 ± 1.40
	3	24.2 ± 0.66	1632.5 ± 17.76	4.82 ± 0.07	14.81 ± 0.06	76.44 ± 1.33
	4	26.2 ± 0.56	1679.2 ± 24.25	4.71 ± 0.07	14.62 ± 0.05	75.23 ± 1.38
	5	24.4 ± 0.46	1895.8 ± 20.30	4.70 ± 0.08	13.50 ± 0.08	75.11 ± 1.28
Kaolin	1	21.8 ± 0.90	1679.2 ± 17.72	4.99 ± 0.11	17.46 ± 0.09	81.62 ± 1.39
	2	22.0 ± 0.75	1780.9 ± 11.54	4.99 ± 0.09	14.55 ± 0.06	81.52 ± 1.36
	3	23.7 ± 0.71	1780.9 ± 4.80	4.85 ± 0.09	13.61 ± 0.07	77.47 ± 0.62
	4	25.7 ± 0.55	1836.6 ± 14.48	4.74 ± 0.05	13.60 ± 0.08	76.96 ± 1.02
	5	24.1 ± 0.56	1679.2 ± 18.98	4.71 ± 0.07	13.55 ± 0.07	75.97 ± 0.73
Zeolite	1	22.5 ± 0.66	1895.8 ± 16.62	4.99 ± 0.07	16.80 ± 0.09	81.62 ± 1.64
	2	21.9 ± 0.78	1588.4 ± 16.62	4.99 ± 0.07	14.48 ± 0.09	81.62 ± 1.69
	3	23.5 ± 0.51	1780.9 ± 21.60	4.72 ± 0.05	14.30 ± 0.09	77.20 ± 1.37
	4	25.5 ± 0.51	1836.6 ± 14.57	4.71 ± 0.06	13.12 ± 0.10	76.84 ± 0.88
	5	23.4 ± 0.36	1507.0 ± 16.05	4.71 ± 0.07	13.10 ± 0.09	76.32 ± 0.34
Vermiculite	1	21.7 ± 0.70	1836.6 ± 16.48	4.99 ± 0.05	17.49 ± 0.13	81.62 ± 0.75
	2	22.3 ± 0.68	2176.7 ± 17.23	4.99 ± 0.08	16.64 ± 0.07	81.62 ± 1.16
	3	23.4 ± 0.45	1728.6 ± 18.32	4.75 ± 0.05	13.06 ± 0.10	77.67 ± 1.43
	4	25.6 ± 0.70	1546.6 ± 16.74	4.75 ± 0.07	13.02 ± 0.08	77.50 ± 1.39
	5	24.2 ± 0.51	1588.4 ± 24.06	4.73 ± 0.07	13.05 ± 0.09	76.95 ± 1.41
Bentonite	1	23.0 ± 0.97	2099.0 ± 18.43	4.99 ± 0.06	16.32 ± 3.07	81.62 ± 0.66
	2	21.7 ± 0.67	1588.4 ± 16.65	4.99 ± 0.06	14.40 ± 0.08	81.62 ± 1.03
	3	24.6 ± 0.46	2350.9 ± 11.33	4.73 ± 0.05	14.07 ± 0.08	77.39 ± 1.41
	4	26.0 ± 0.58	1679.2 ± 17.51	4.70 ± 0.06	13.98 ± 0.07	77.20 ± 1.39
	5	24.9 ± 0.42	1836.6 ± 16.59	4.69 ± 0.08	13.85 ± 0.06	77.10 ± 1.43

Values are means ± SD (n=10).

The same letters in the same column indicate no significant difference at $p < 0.05$ level by Duncan's multiple range test.

점토광물 첨가 시 고미의 향기성분

오래 저장된 찐에 점토광물을 첨가했을 때, 화합물의 함량 변화에 대해 조사했으며 그 결과는 Table 3에 나타내었다. Illite, zeolite, bentonite를 첨가하였을 때 pentanol의 peak area는 증가하였지만 hexanal을 비롯한 nonanal, linoleate, stearic acid, oleic acid 등의 peak area는 감소하였다. Kaolin, vermiculite를 하였을 때 pentanol, hexanal, nonanal, linoleate, stearic acid, oleic acid등 고미취의 원인이 되는 대부분 화합물의 peak area는 감소하였고, methanol도 감소하였다. 여러 점토광물을 첨가했을 때 전체적으로 고미 특유의 묵은 냄새의 peak area는 감소되었다. 찐을 오랜 기간 저장하면 특유의 묵은 냄새와 맛이 나기 때문에 묵은 찐로 지은 밥에 대한 전체적인 선호도는 햅쌀로 지은 것보다 낮다고 알려져 있다. 저장 중 묵은 냄새와 맛의 원인으로는 유리 지방산(free fatty acid, FFA)의 함량 변화로 인한 것으로 보고되었으며, Suzuki 등(21)의 연구 결과에 의하면 찐의 저장 기간 동안 total FFA와 linoleic acid의 함량은 증가하며, acetaldehyde, acetone, methanol 및 ethanol 등의 휘발성 향기 성분은 감소하고 pentanal, hexanal, pentanol 등의 성분은 증가한다고 보고되었다. 모든 층상규산염 점토광물의 표면적은

매우 크며, 이들 표면은 - 또는 +의 전하를 갖고 있고, 반대 부호의 전하를 가진 이온을 끌어당기는 등 각종 현상에 의해 흡착성을 갖게 된다(7). 따라서 점토광물을 첨가했을 때 각종 고미취의 원인이 되는 대부분 화합물의 peak area가 감소되었던 것은 이런 점토광물의 흡착성으로 인하여 유리 지방산과 지방산화물 등의 화합물이 점토광물에 흡착되었던 것으로 사료된다.

요 약

국내산 점토광물들의 식품 잠재적 가치를 알아보고, 그 활용 특성에 대해 알아보기 위해 점토광물에 대한 항산화성, 항균성, 물성에 대한 영향, 고미취 흡착능력 등을 측정하였다. 전자공여능에 의한 항산화력 측정 결과 bentonite가 20.6%로 가장 우수하였다. 과산화물가에 의한 항산화력 측정결과 저장 7일째의 POV가는 control 310 meq/kg이었으며, vermiculite가 100 meq/kg로 가장 우수한 산패 지연 효과를 나타내었고, TBA가에 의한 항산화력은 zeolite가 가장 우수하였다. 항균활성 측정결과 illite, vermiculite, zeolite를 첨가한 배지에서 *E. coli*, *S. aureus*의 균주에 대해 증식 지연 효과를 나타내었으며, 농도가

Table 3. Aroma compounds of cooked rice treated with clay minerals (0.1%)

RI	Compounds	Peak area					
		Control	Illite	Kaolin	Zeolite	Vermiculite	Bentonite
1061	1-bromo-4-N-hexylbenzene	- ¹⁾	2267	7066	3238	12835	2013
1085	N,N'-bis(2-hydroxyethyl)dithiooxamide	11715	22816	-	32205	-	20020
1133	n-undecane	-	1516	-	1360	-	4367
1194	limonene	1471	6144	1087	6846	2185	7138
1214	trans-2-hexanal	-	-	4040	19422	10519	1015
1240	2-pentyl-furan	9127	17933	3125	11392	-	18557
1265	n-pentanol	2975	6192	1872	5542	-	3469
1290	2-octanone	3974	6329	-	1129	2174	5664
1303	n-tridecane	-	1169	-	-	-	-
1335	trans-2-hexanal	-	1920	-	2337	-	1048
1378	n-hexanal	29697	3245	1307	6384	2138	4185
1396	n-nonanal	2657	1156	-	1092	-	1244
1411	trans-2-hexanal	-	1077	-	5000	1374	2257
1435	trans-2-octenal	2750	3227	-	-	-	22417
1462	trans-2,4-decadienal	21543	23037	29464	24978	32554	34532
1477	benzaldehyde	-	3429	-	4384	1884	3299
1492	metanol	5724	4231	-	-	-	1247
1520	benzyl alcohol	1005	1266	5119	8962	6670	15756
1537	n-octadecan	6932	8479	-	2884	-	1145
1560	estragole	1446	1441	-	-	-	-
1572	n-nonadecane	-	2330	-	-	-	-
1619	n-eicosane	1144	-	-	4270	1769	4353
1650	p-methoxy benzaldehyde	3110	3991	-	5787	3152	5022
1667	p-anisaldehyde	1520	4239	-	1167	-	2825
1746	α-pyrrolidone	1102	-	1025	6195	2254	5074
1760	1-(4-methoxyphenyl)ethanone	2575	5353	-	1340	-	-
1776	n-octadecane	-	1853	-	-	-	-
1814	n-docosane	1453	5501	1233	6328	2584	4923
1824	n-tetradecane	2956	-	-	3884	1191	2946
1861	n-pentacosane	1696	3131	-	-	-	1301
1909	methyl linoleate	115056	92892	20229	127161	47188	81407
1913	octadecanoic acid	38604	-	-	-	-	-
1932	ethyl linoleate	-	1891	-	3406	1342	2538
1967	n-hexacosane	1166	2266	-	-	1090	-
2000	dodecanoic acid	-	-	1395	7437	2064	5961
2020	tridecanoic acid	4241	4856	-	3177	-	-
2045	patchouli alcohol	-	2208	-	1082	-	3157
2056	tetradecanoic acid	1747	-	-	-	-	-
2067	n-heptanal	1352	-	-	4274	1396	1147
2103	pentadecanoic acid	3653	4934	-	2098	-	6095
2111	hexadecanoic acid	-	1199	-	5695	1454	2109
2121	stearic acid	3084	3062	-	-	1289	2658
2176	oleic acid	1265	-	-	2790	1219	2036
2189	benzoic acid	-	2316	1361	11980	3171	5954

¹⁾not detected.

높아질수록 증식 속도가 지연되었다. 응력완화와 파손강도 측정으로부터 각 점토광물은 무의 조직과 물성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 쌀의 취반시 kaolin, vermiculite를 첨가하였을 때 pentanol, hexanal, nonanal, linoleate, stearic acid, oleic acid 등 고미취의 원인이 되는 대부분 화합물의 peak area는 감소하였다. 이러한 결과로부터 국내산 여러 점토광물은 향산화력 및 유지 산패 지연능력을 가지고 있으며, 향균활성 및 물성

변화 억제 그리고 고미취의 원인이 되는 여러 화합물들을 흡착하는 등 여러 가지 각종 부수적인 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

문 헌

1. Guggenheim S, Martin RT. Definition of clay and clay mineral.

- Joint report of the AIPEA and CMS nomenclature committees. *Clay and Clay Minerals* 43: 257-279 (1995)
2. Choo CO, Chang TW. Characteristics of clay minerals in gouges of the Dongrae Fault, South Korea, and its implications of fault activity. *Clays and Clay Minerals* 48: 204-212 (2000)
 3. Eberl DD. Alkali cation selectivity and fixation by clay minerals. *Clays and Clay Minerals* 28: 161-172 (1980)
 4. Hendricks SB, Fry WH. The results of X-ray and microscopic examination of soil colloids. *Soil. Sci.* 29: 457-478 (1930)
 5. Shirozu H. Formation of clay minerals by hydrothermal action and their mineralogical properties. *J. Clay Sci. Soc. Jpn.* 25: 113-118 (1985)
 6. Kang SW, Kim JS, Cho WM, Ahn BS, Ki KS, Son YS. Effect of domestic clay minerals on growth performance and carcass characteristics in growing-fatten. *J. Korean Soc. Animal Sci. Technol.* 43: 327-340 (2002)
 7. Cho WM, Paek BH, Kang SW, Kim JS, Kim YK. Effects of dietary supplements of clay minerals on the growth performance and immunity in growing hanwoo. *J. Korean Soc. Animal Sci. Technol.* 42: 203-210 (2001)
 8. Cho WM, Choi SB, Paek BH, Ahn BS, Kim JS, Kang WS, Lee SK, Song MK. Effects of dietary supplements of clay mineral on the growth performance and immunity in hanwoo calv. *J. Korean Soc. Anim. Sci. Technol.* 42: 233-241 (2001)
 9. Moon HS. *Advanced mineralogy*. Minumsa Co. Ltd., Seoul, Korea. pp. 1-85 (1996)
 10. Kirk RF. *Encyclopedia of chemical technology* (12). The International Encyclopedia, Inc., New York, NY, USA. pp. 295-299 (1956)
 11. Britton RA, Colling DP, Klopfenstein TJ. Effect of complexing sodium bentonite with soybean meal or urea *in vitro* ruminal ammonia release and nitrogen utilization in ruminants. *J. Anim. Sci.* 46: 1738-1745 (1978)
 12. Honda S, Mitsue K. The use of Zeolite mudstone in hog raising at Ikawa-machi, Akita prefecture. In: *Abstracts: ZEOLITE 76-Inter. June, Tucson. AR, USA. Count Occur. Prop. Util Nat. Zeolite.* (1976)
 13. KFDA. Korean food additive code. 592-593, 635-636, 641-642, 649, 741-742, 757 Korea Food and Drug Administration, Seoul, Korea (1998)
 14. Blois MS. Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature* 26: 1199-1203 (1958)
 15. Kim HK, Kim YE, Do JR, Lee YC, Lee BY. Antioxidative activity and physiological activity of some Korean medicinal plants. *J. Korean. Food Sci. Technol.* 27: 80-85 (1995)
 16. Hayase F, Kato H. Antioxidative components of sweet potatoes. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 30: 37-42 (1984)
 17. Mitsuda H, Yasumoto K, Iwaki K. Antioxidative action of indole compounds during the antioxidative of linoleic acid. *Nippon Eiyo Shokuryo Gakkaish* 19: 210-215 (1966)
 18. Sidwell CG, Salwin H, Benca M, Mitchell Jr. JH. The use of thiobarbituric acid as a measure of fat oxidation. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 31: 603-608 (1954)
 19. Nikerson GB, Likens ST. Gas chromatographic evidence for occurrence of hop oil components in Beer. *J. Chromatogr.* 21: 1-5 (1996)
 20. Blum AE. Determination of illite/smectite particle morphology using scanning force microscopy. pp. 172-202. In: *Scanning probe microscopy of clay minerals*. Nagy KL, Blum AE (ed). CMS Workshop Lectures 7 (1994)
 21. Suzuki Y, Ise K, Li C, Honda I, Iwai Y, Matsukura U. Volatile components in stored rice of varieties with and without lipoxigenase-3 in seeds. *J. Agric. Food Chem.* 47: 1119-1124 (1999)

(2004년 7월 26일 접수; 2004년 12월 29일 채택)