

## 첨가물이 쌀전분겔의 노화에 미치는 영향

송지영 · 김정옥 · 신말식\* · 김성곤<sup>1</sup> · 김광중<sup>2</sup>

전남대학교 식품영양학과, <sup>1</sup>단국대학교 식품영양학과, <sup>2</sup>국방과학연구소

**초록** : 쌀전분겔의 노화에 첨가물이 미치는 영향을 알아보기 위하여 동진 쌀전분에 슈크로오스 지방산 에스테르, 이소말토올리고당과 명반을 전분량에 대하여 0.1, 0.3, 0.5% 첨가하여 제조한 40% 전분겔을 20±1°C에서 저장하면서 노화특성을 비교하였다. 슈크로오스 지방산 에스테르를 첨가한 것은 저장 3일까지 모두 노화 억제 효과가 있었으며, 첨가수준이 증가하면 노화억제 효과도 증가하였다. 올리고당을 0.1% 첨가한 것은 저장 3일간 노화 억제 효과를 보였지만 0.3%, 0.5% 첨가한 경우에는 저장 초기에는 억제 효과가 컸으나 저장 3일이 되면 노화가 촉진되었다. 명반을 첨가한 경우에도 0.1% 첨가한 것은 노화억제 효과가 있었으나 0.3%는 저장 1일, 0.5%는 저장 12시간 이후에는 노화가 급속히 진행되었다. 첨가물에 따른 노화 억제 효과는 첨가 수준에 따라 다른 경향을 보여 0.1%일 때는 거의 비슷한 노화억제 효과를 보였으나 0.5% 첨가시, 저장 2일까지는 올리고당<SE1170<명반<무첨가군의 순으로 노화도가 증가하였으며, 저장 3일에는 SE1170<무첨가군<올리고당<명반의 순으로 노화도가 증가하였다.(1997년 4월 9일 접수, 1997년 5월 2일 수리)

### 서 론

호화된 전분이나 전분질 식품은 저장 중에 노화로 인해 품질이 저하되는데 전분의 종류, 전분을 구성하는 아밀로오스와 아밀로펙틴의 비율, 각각의 분자 크기, 수분함량, 온도와 산도, 및 첨가물질 등 여러가지 요인이 노화에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>1-9</sup>

현재까지 전분의 노화를 억제하는 것으로 알려진 첨가물에는 용해성 당류,<sup>4,7-9</sup> 올리고당,<sup>10</sup> 식이섬유나 검질,<sup>11</sup> 전분 가수분해효소,<sup>12</sup> 지방질 및 그 유도체,<sup>6,13,14</sup> 염류<sup>15</sup> 등 여러가지가 있지만 그 기작이 명확하지 않고, 그 효과 또한 전분의 종류나 아밀로오스 함량, 전분분자의 크기 등 전분 자체의 성질에 따라 다르다. 특히 Katsuta 등<sup>10</sup>은 쌀전분에 올리고당을 첨가하였을 때 직쇄올리고당의 노화억제효과가 가장 컸다고 하였으며, 문 등<sup>13</sup>은 쌀가루에 슈크로오스 지방산 에스테르를 첨가하면 노화가 억제되었으며 저장기간이 길어도 억제효과가 유지된다고 하였다. 명반은 당면제조에 팽창제로 쓰이나 아직 그 역할에 관한 연구가 없고 쌀전분의 노화에 대한 이 등<sup>16</sup>의 보고만이 있을 뿐이다.

밥이나 쌀전분겔 노화에 수분함량이나 저장온도의 영향에 대해 연구한 결과<sup>17,18</sup> 수분함량보다는 저장온도가 노화에 미치는 영향이 크다고 확인되었으며 냉장조건보다는 실온에 저장하였을 때 노화가 더디게 일어났다. 또한 아밀로오스와 아밀로펙틴의 역할을 확인하고 그를 토대로 노화방지 가능성을 제시하고자 하였으나 분리된 아밀로오스와 아밀로펙틴으로 실험한 결과를 밥의 노화에 적용하기는 어려웠다.<sup>19</sup>

그러므로 저장 중에 밥이나 떡의 노화를 억제하기 위해

서는 전분의 노화를 억제할 수 있는 첨가물을 취반이나 조리과정에 첨가하여 품질을 유지하도록 하는 방안이 가능할 것으로 생각되었다. 이를 확인하기 위하여 슈크로오스 지방산 에스테르(SE1170), 이소말토올리고당, 명반을 첨가하여 쌀전분겔을 제조하고 20°C에서 저장하면서 노화특성을  $\alpha$ -아밀라아제를 이용한 효소법으로 측정하였고 X-선 회절도와 시차주사열량기로 비교하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

실험에 사용한 멍쌀인 동진벼는 농촌진흥청을 통하여 구하였으며 전보<sup>16</sup>와 같은 알칼리 침지법으로 전분을 분리하였다. 첨가물은 슈크로오스 지방산 에스테르(SE1170, Mitsubishi Kasei Food Co., Japan), 이소말토올리고당(썬올리고 M 500, 삼양제넥스, 한국)과 명반(Duksan, Pharma., Japan)이었으며 효소는  $\alpha$ -아밀라아제(from *Bacillus species*, Sigma Co., U.S.A.)를 사용하였다.

#### 전분겔과 전분겔가루의 제조

멸균병에 동진벼 전분과 전분함량에 대하여 0.1, 0.3, 0.5% 수준으로 증류수에 분산된 첨가물(슈크로오스 지방산 에스테르, 이소말토올리고당, 명반)을 넣어 전체 수분함량이 60% 되게 전분 현탁액을 만들었다. 이를 끓는 수조에서 흔들며 가며 30분간 호화시켜 얼음물에 담가 급냉시키고 일부는 호화 전분겔가루로 만들기 위해 알코올 농도가 80%되게 에탄올을 넣고 균질기로 균질화시키면서 탈수하였다. 나머지는 밀봉되는 용기에 담아 20±1°C에서 일정시간 저장

\*연락처: 쌀전분겔, 노화특성, 슈크로오스 지방산 에스테르, 이소말토올리고당, 명반

하면서 시간에 따라 꺼내 같은 방법으로 탈수하여 노화된 전분겔가루를 만들었다.

**노화특성의 측정**

1) 효소법에 의한 측정

$\alpha$ -아밀라아제 요드법은 전보<sup>18)</sup>와 같이 Tsuge 등의 방법<sup>20)</sup>을 수정하여 실시하였다. 증류수 35 ml와 전분겔가루 175 mg을 균질화시키고  $\alpha$ -아밀라아제로 37°C 항온수조에서 10분간 반응시키고 요드 용액(0.2% I<sub>2</sub>-2% KI, w/w)으로 발색시킨 후 다음과 같은 식으로 노화도를 계산하였다.

$$DR (\%) = [(b-c)/(a-c)] \times 100$$

여기에서 a는 총 노화 전분겔가루 분획의 흡광도, b는 효소 반응 시킨 후 노화 전분겔가루 분획의 흡광도, c는 효소에 의해 완전히 분해된 호화 전분겔가루 분획의 흡광도이다.

2) X-선 회절도에 의한 측정

수분함량을 비슷하게 조절한 전분겔가루의 X-선 회절도는 X-선 회절기 (X-ray diffractometer, D/Max 1200, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 회절각도 (2 $\theta$ ) 40~5°까지 회절시켜 분석하였다. X-선 회절기의 조건은 target: Cu-K $\alpha$ , filter: Ni, voltage: 30 kV, current: 15 mA, full scale range: 2000 cps, scanning speed: 8°/min이었다.

3) 시차주사열량기에 의한 측정

실온(20°C)에서 3일간 저장된 전분겔로 만든 전분겔가루의 노화특성을 시차주사열량기로 측정하였다. 전분겔가루를 알루미늄 팬에 적정량 칭량하고 물과 시료의 비는 2:1로 하고 총무게가 10 mg이 되게하여 밀봉한 다음 하룻밤을 방치하였다. 가열속도는 10°C/분으로 20°C에서 100°C까지 가열하였으며 reference는 empty pan을, 기기의 보정은 용융점을 알고 있는 인디움(In, 156.4°C)을 사용하였다.

**결과 및 고찰**

**첨가물의 종류에 따른 전분겔의 노화도**

쌀전분에 슈크로오스 지방산 에스테르(SE)를 0.1, 0.3, 0.5% 첨가하여 제조한 겔을 20°C에 저장하면서 효소법으로 구한 노화도의 변화는 Fig. 1과 같다. 저장 초기인 24시간까지는 비교적 급한 노화도의 증가 양상을 보이다가 그 이후에는 완만한 증가를 보였다. 저장 16시간까지는 SE 첨가량에 따라 차이를 보여 첨가량이 많을수록 노화 억제효과가 컸으나 저장 1일 이후 부터는 첨가 수준에 따른 차이가 뚜렷하지 않았다. 이는 Shin<sup>14)</sup>과 문 등<sup>13)</sup>의 결과와 같은 경향으로 SE가 전분의 노화 억제효과가 있음을 보여주었다. Kulp와 Ponte<sup>21)</sup>도 지방산, 계면활성제와 유화제 등은 아밀로오스나 아밀로펙틴과 복합체를 형성하여 노화를 억제시킨다고 하였다. 쌀가루겔에 SE를 2%까지 첨가하였을 때 0.5% 첨가한 것보다는 더 효과가 컸다고 보고되었지만,<sup>13)</sup> 빵재료에 첨가되는 수준이 밀가루의 0.5%로 정해져 있는 것을 볼 때 전분 또는 쌀에 첨가 수준을 0.5%로 제한하는 것이 바람직하다고 생각된다.

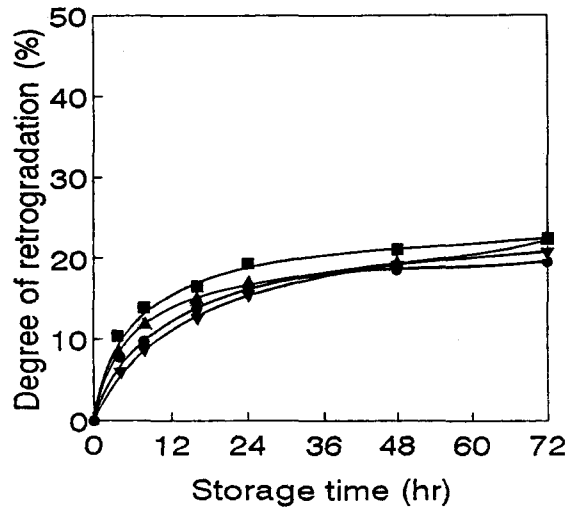


Fig. 1. Degree of retrogradation of SE1170 added rice starch gels during storage of 20°C. ■—■, 0%; ▲—▲, 0.1%; ●—●, 0.3%; ▼—▼, 0.5%.

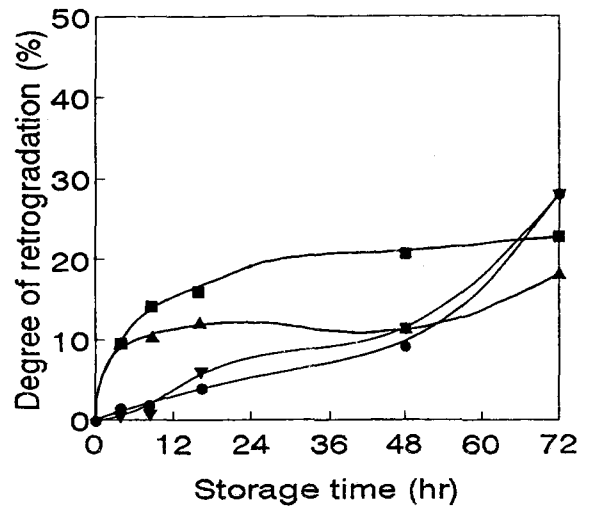


Fig. 2. Degree of retrogradation of oligosaccharide added rice starch gels during storage at 20°C. ■—■, 0%; ▲—▲, 0.1%; ●—●, 0.3%; ▼—▼, 0.5%.

이소말토올리고당을 첨가한 전분겔의 저장에 따른 노화도 변화는 Fig. 2와 같이 저장 2일까지는 노화가 거의 진행되지 않았으며 특히 0.3%와 0.5%를 첨가한 경우에는 저장 8시간까지는 노화가 거의 일어나지 않아 초기 노화 억제효과가 컸다. 저장 2일 이후에는 노화가 급격히 진행되어 올리고당은 저장 초기의 노화 억제효과는 크지만 저장기간이 길어지면 오히려 노화진행 속도가 촉진되는 것으로 생각되었다. 첨가수준에 따라서도 노화도나 노화 경향이 차이를 보여 0.1%를 첨가한 경우에는 노화억제 정도는 크지 않지만 저장 3일까지 억제효과가 유지되었으며 0.3%나 0.5%를 첨가하면 저장 초기(16시간)에는 노화가 일어나지 않았지만 저장 2일이 지나면 급격한 증가를 보여 올리고당은 장기 보관시에는 낮은 수준으로(0.1% 이하) 첨가하는 것이 바람직하다고 생각된다. 최와 신<sup>22)</sup>은 쌀가루에 자당과 올리고

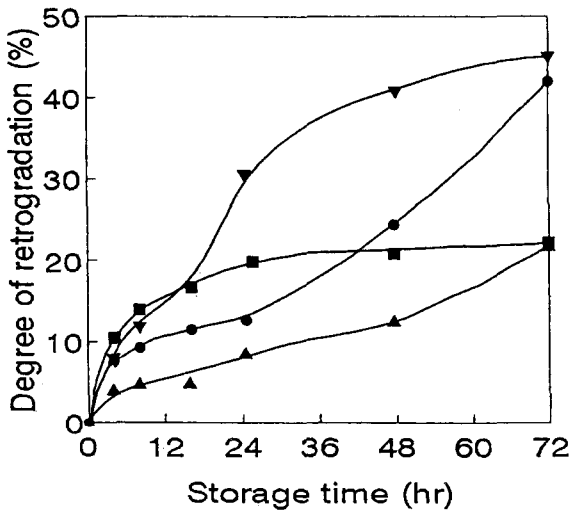


Fig. 3. Degree of retrogradation of alum added rice starch gels during storage of 20°C. ■—■, 0%; ▲—▲, 0.1%; ●—●, 0.3%; ▼—▼, 0.5%.

고당을 첨가한 겔의 노화속도는 올리고당을 첨가한 것이 더 느렸으며, 저장초기의 노화 억제효과가 컸다고 하였다. 또한 Katsuta 등<sup>10)</sup>은 말토올리고당류 중에서 직선상 올리고당이 분지 올리고당보다 노화 억제효과가 컸다고 하였다.

명반을 첨가한 전분겔가루의 노화도는 Fig. 3과 같이 8시간까지는 첨가하지 않은 것보다 낮은 노화도를 보였으나 그 이후에는 첨가수준에 따라 다른 경향을 보여 0.1%를 첨가한 경우만 저장 3일까지 낮은 노화도를 유지하였다. 그러나 0.3% 첨가한 것은 저장 36시간 이후, 0.5%는 16시간 후부터 노화도가 첨가하지 않은 것보다 높은 값을 보여 노화억제가 아니고 오히려 노화 촉진효과를 보였다. 0.5%를 첨가한 시료에서 저장 1일에는 노화도가 약 1.5배 증가하였으며 저장 3일에는 0.3%나 0.5% 첨가한 것 모두 2배에 가까운 노화도를 보여 명반은 첨가 수준에 따라 전분의 노화에 서로 다른 영향을 미치는 것으로 생각되었다.

**X선 회절도에 의한 전분겔의 노화 특성**

무첨가 쌀전분겔가루와 SE, 올리고당, 명반을 0.5% 첨가한 노화 쌀전분겔가루의 X-선 회절도는 Fig. 4와 같았다. 생전분의 결정형은 A형이었지만 호화된 전분겔가루는 무정형이며, 3일 저장된 노화 전분겔가루는 생전분의 결정형과는 관계없이 2θ=16.7°에서 피크를 보여 B형의 결정형을 갖는 것을 알 수 있었다. SE를 첨가한 호화 전분겔가루의 경우에는 2θ=20.0°에서 피크를 보여 V형임을 알 수 있었고 이는 아밀로오스와 SE사이에 복합체가 형성되었음을 보여 주었다. 3일 저장된 무첨가 전분겔가루의 경우와 달리 SE가 첨가된 전분겔가루의 경우에는 B형을 나타내는 2θ=16.7° 근처의 피크가 나타나지 않아 전분의 결정화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 이는 전분과 SE 복합체 형성으로 전분의 결정화를 방해하기 때문으로 생각되었다. 올리고당을 첨가한 경우에는 저장 3일째 2θ=16.7°에서 피크를 보여 노화가 진행되었음을 알 수 있었다. 명반을 첨가한 쌀전분겔가루의 X-선 회절도는 저장 24시간일 때 약한 피크

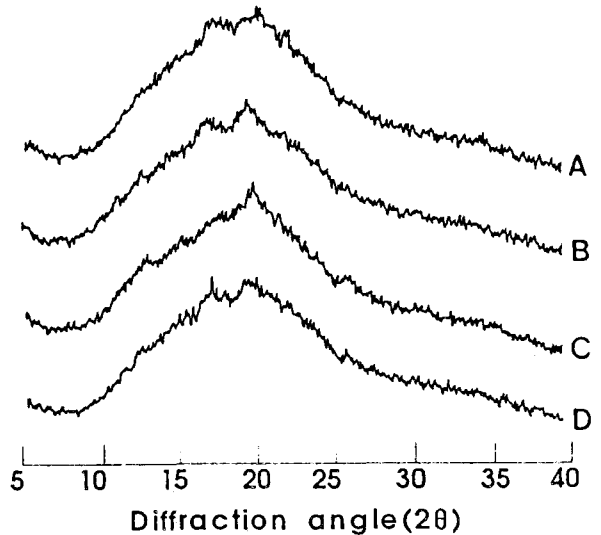


Fig. 4. X-ray diffractograms of 3 day stored rice starch gels with 0.5% SE1170, oligosaccharide and alum. A, alum; B, oligosaccharide; C, SE1170; D, no addition.

Table 1. DSC thermogram data of rice starch gels stored at 20°C for 3 days

Additives	Crystalline melting endotherm			
	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
No additive	40.6	53.9	57.7	1.1
Oligosaccharide	41.6	49.1	58.5	1.4
SE1170	39.7	55.1	59.7	1.1
Alum	42.5	51.8	61.6	1.4

를 보였으며 저장 3일이 되었을 때 뚜렷한 결정화에 의한 피크를 보이기 시작하였다.

**시차주사열량기에 의한 노화 특성**

3일 저장된 노화 쌀전분겔가루의 시차주사열량기에 의한 특성치는 Table 1과 같다. 첨가물의 종류와는 관계없이 39.7~61.6°C에서 흡열반응 피크를 나타내었고 이때 얻어진 엔탈피는 1.1~1.4 J/g이었다. 무첨가 쌀전분겔가루와 SE를 첨가한 경우의 엔탈피가 이소말토올리고당이나 명반을 첨가한 경우보다 낮은 엔탈피를 보여 효소법이나 X-선 회절도를 이용하여 측정된 결과와 같은 경향을 보였다. 첨가물을 넣고 동진쌀가루로 50% 겔을 만들어 3일간 저장하였을 때 SE를 첨가한 경우 0.69 cal/g(2.90 J/g),<sup>13)</sup> 올리고당을 1% 첨가한 경우 0.52 cal/g(2.18 J/g)으로,<sup>22)</sup> 모두 쌀가루겔의 노화를 억제하였다. 그러나 노화된 아밀로펙틴이 용융되면서 나타나는 엔탈피는 차이가 나서 쌀전분겔의 경우 낮은 값을 보였다. 이는 실험조건중 수분함량의 차이가 큰 영향을 미친 것으로 생각되었다.

**첨가물의 첨가 수준에 따른 노화도 비교**

쌀전분겔의 노화에 첨가물의 첨가 수준의 영향을 알아보기 위해 노화도의 차이를 보이는 기간인 저장 8시간, 16시간, 72시간제의 노화도를 비교하면 Fig. 5와 같다. SE는 첨

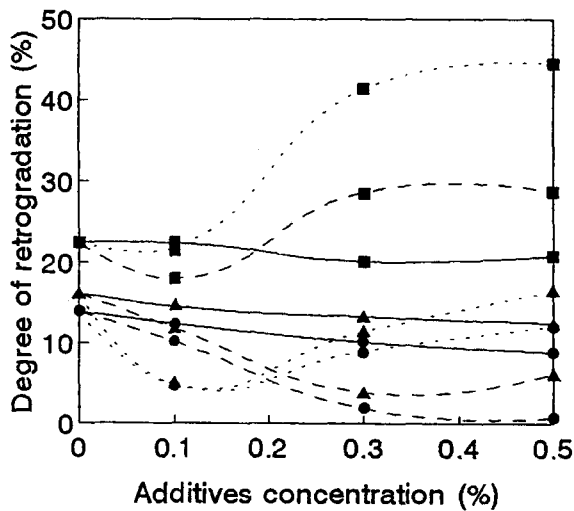


Fig. 5. Effects of additive concentration on the degree of retrogradation of rice starch gels with SE1170, oligosaccharide and alum. ■—■, 72 hr; ▲—▲, 16 hr; ●—●, 8 hr; —, SE1170; - - -, oligosaccharide, ···, alum.

가물의 농도가 증가하면 노화도가 완만한 감소를 보였으나 큰 차이가 나지 않았다. 올리고당을 첨가하면 저장 16시간까지는 0.1%에서 0.3%로 증가하면 감소하다가 0.5%에서는 큰 변화가 없었다. 72시간에는 0.1~0.3%일 때 증가하여 저장 초기와 다른 경향을 보였다. 명반을 첨가한 겔의 경우에는 저장 16시간까지는 0.1%일 때 노화도가 감소하다가 농도 증가에 따라 증가하였고 저장 72시간에는 올리고당 첨가와 같은 경향을 나타내었으나 0.1~0.3% 사이의 증가 정도는 훨씬 컸다. 첨가물 농도에 따른 노화 억제효과는 첨가물의 종류에 따라 달랐으며 모든 경우에 0.1% 첨가하면 노화 억제효과를 나타냈으며 SE를 제외하고는 0.1% 이상에서 오히려 노화가 촉진되었다. 장기간 저장해야 하는 경우에 올리고당이나 명반은 0.1% 이하 첨가하는 것이 좋으며 SE는 농도에 따라 차이가 크지 않으나 0.5%가 노화 억제효과가 컸다.

### 참 고 문 헌

- Miles, M. J., Morris, V. J., Oxford, P. D. and Ring, S. G. (1985) The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.* **135**, 271-281.
- Suzuki, A., Takeda, T. and Hizukuri, S. (1985) Relationship between the molecular structures and retrogradation properties of tapioca, potato and kuzu starches. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.* **32**, 205-212.
- Zeleznek, K. J. and Hoseney, R. C. (1986) The role of water in the retrogradation of wheat starch gels and bread crumb. *Cereal Chem.* **63**, 407-411.
- Kohyama, K. and Nishinari, K. (1991) Effect of soluble sugars on gelatinization and retrogradation of sweet potato starch. *J. Agric. Food Chem.* **39**, 1406-1410.
- Miura, M., Nishimura, A. and Katsuta, K. (1992) Influence of addition of polyols and food emulsifiers on the retrogradation rate of starch. *Food Structure* **11**, 225-236.
- Hoover, R., Vasanthan, T., Senanayake, N. J. and Martin, A. M. (1994) The effects of defatting and heat-moisture treatment on the retrogradation of starch gels from wheat, oat, potato and lentil. *Carbohydr. Res.* **261**, 13-24.
- Katsuta, K., Miura, M. and Nishimura, A. (1992) Kinetic treatment for rheological properties and effects of saccharides on retrogradation of rice starch gels. *Food Hydrocolloids* **6**, 187-198.
- l'Anson, K. J., Miles, M. J., Morris, V. J., Bestford, L. S., Jarvis, D. A. and Marsh, R. A. (1990) The effects of added sugars on the retrogradation of wheat starch gels. *J. Cereal Sci.* **11**, 243-248.
- Germani, R., Ciacco, C. F. and Rodriguez-Amaya, D. B. (1983) Effects of sugars, lipids and type of starch on the mode and kinetics of retrogradation of concentrated corn starch gels. *Starch*, **35**, 377-381.
- Katsuta, K., Nishimura, A. and Miura, M. (1992) Effects of saccharides on stabilities of rice starch gels. 2. Oligosaccharides. *Food Hydrocolloids*, **6**, 399-408.
- 이영현, 문태화 (1994) 미강식이섬유의 조성파 보수력 및 전분 노화에 미치는 영향. *한국식품과학회지* **26**, 288-294.
- Kweon, M. R., Park, C. S., Auh, J. H., Cho, B. M., Yang, N. S. and Park, K. H. (1994) Phospholipid hydrolysate and antistaling amylase effects on retrogradation of starch in bread. *J. Food Sci.*, **59**, 1072-1076.
- 문세훈, 김정옥, 이신경, 신말식 (1996) 슈크로오스 지방산 에스테르와 대두유 첨가 쌀가루겔의 노화. *한국식품과학회지* **28**, 305-310.
- Shin, M. S. (1991) Influence of water and surfactants on wheat starch gelatinization and retrogradation. *Korean J. Food Sci. Technol.* **23**, 116-121.
- Russell, P. L. and Oliver, G. (1989) The effect of pH and NaCl content on starch gel aging. A study by differential Scanning Calorimetry and rheology. *J. Cereal Sci.* **10**, 123-138.
- 이신영, 이상규, 김광중, 권익부 (1993) 쌀전분의 이화학적 성질에 미치는 명반 첨가의 영향. *한국식품과학회지* **25**, 355-359.
- 김정옥, 신말식 (1996) 저장온도에 따른 쌀가루겔의 노화. *한국농화학회지* **39**, 44-48.
- 김정옥, 최차란, 신말식, 김성곤, 이상규, 김왕수 (1996) 쌀전분겔의 노화에 수분함량과 저장온도가 미치는 영향. *한국식품과학회지* **28**, 552-557.
- 김성곤, 김관, 신말식, 이신영, 변시명, 이애량 (1995) 쌀전분의 노화과정 중 전분 구조의 변화 연구, 국방과학연구소 보고서.
- Tsuge, H., Hishida, M., Watanabe, S. and Goshima, G. (1990) Enzymatic evaluation for the degree of starch retrogradation in foods and foodstuffs. *Starch* **42**, 213-216.
- Kulp, K. and Ponte, Jr. J. G. (1981) Staling of white pan bread: Fundamental cause. *CRC Critical Reviews Food Sci. Nutri.* **15**, 1-47.
- 최차란, 신말식 (1996) 당 첨가가 쌀가루겔의 노화에 미치는 영향. *한국식품과학회지* **28**, 904-909.

---

**Retrogradation of Rice Starch Gels by Additives**

Ji-Young Song, Jeong-Ok Kim, Mal-Shick Shin\*, Sung-Kon Kim<sup>1</sup> and Kwang-Joong Kim<sup>2</sup> (*Dept. of Food and Nutrition, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea; <sup>1</sup>Dept. of Food and Nutrition, Dankook University; <sup>2</sup>Agency for Defense Development*)

**Abstract** : The effects of different types of additives(sucrose fatty acid ester(SE), oligosaccharide and alum) on 40% nonwaxy rice starch gels stored at  $20\pm 1^{\circ}\text{C}$  were investigated by  $\alpha$ -amylase-iodine method, X-ray diffractometry and differential scanning calorimetry. The addition of SE retarded the retrogradation of gels throughout storage period and the antistaling effect of SE was increased with increasing concentration. Oligosaccharide(0.1%) inhibited the retrogradation, but oligosaccharide(0.1% or 0.5%) retarded the retrogradation at early stage of storage, and stimulated the retrogradation after 3 days. Alum of 0.1% level retarded the retrogradation, but 0.3% level activated the retrogradation after 24 hours and 0.5% level did after 12 hours. The effect of additives on the retrogradation of rice starch gels showed the different tendencies at the level of additives. On 0.1% level, the effect of those was similar but on 0.5%, the degree of retardation increased in order of oligosaccharide, SE1170, alum, no addition for up to 2 days of storage and SE 1170, no addition, oligosaccharide, alum for 3 days of storage.

---

**Key words** : rice starch gel, retrogradation, sucrose fatty acid ester, oligosaccharide, alum

\*Corresponding author