

# 인산성분의 성질과 식품산업에서의 이용

류 기 형  
(식품생화학 연구실)

## I. 서 론

전분은 주요 탄수화물로서 인체에 중요한 영양적인 가치를 부가할 뿐만 아니라 기능적인 성질 때문에 식품에 많이 첨가되고 있다<sup>1)</sup>. 식품에서의 전분의 기능에는 점증제(sauces, soup, gravies), 젤화물질(puddings, syrups, salad dressings), 결착제(processed meat products), 수분결착제(confectionery), 被腹劑(bread, confectionery), 유화제 등이 있다<sup>2)</sup>.

식품응용에 있어서 이상적인 전분이란 낮은 농도에서도 높은 점도를 가지고 부드러운 조직감을 지니고, 온화한 풍미를 지니며, 높은 온도, 높은 충밀립, 낮은 pH에서도 점증효과를 지속하는 등의 성질을 지니고 있어야 한다.

쌀 전분, 옥수수 전분, 고구마 전분 등의 원료 전분들은 이러한 넓은 범위의 바람직한 성질을 만족시킬 수 없기 때문에 약 100여년 전부터 바람직한 성질을 가지는 변성전분을 만들기 시작하였다. 변성전분이란 화학반응(에스테르화, 에테르화, 산화, 텍스트린화 등)에 의하여, 또는 처음 구조의 변형에 의하여 원료 전분의 수산기가 변형된 전분을 말하는 것으로, 특정한 응용 부분에 적합한 성질을 얻기 위하여, 또 여러가지 각도로 응용시키기 위하여 원료 전분을 변성시킨 것이다<sup>3)</sup>. 즉 새로운 성질을 나타내도록 하

기 위해서, 내재된 성질을 증진시키기 위해서, 또는 내재된 성질을 억제하기 위해서 행하는 것이다. 변성에 의한 전분 특성의 변화는 위의 기능성을 제공하는 전분의 폭넓은 이용을 위해서 중요하다.

변성 전분은 많은 요소들에 따라 다르게 분류될 수 있다. 즉 식물 자원의 종류(옥수수, 쌀, 감자 등), 전처리 방법(산 가수분해, 또는 텍스트린화), 아밀로오스, 아밀로펙틴 함량, 중합도, 치환도, 치환기의 성질, 물리적 형태, 결합된 성분의 존재 등에 따라서 여러가지 변성 전분이 만들어 질 수 있다<sup>2)</sup>.

호화된 전분은 시간의 경과에 따라 물에 불용성의 상태로 변하게 되는 노화현상을 일으키게 되며, 이는 식품을 비롯 기타 용도로 이용할 때 많은 문제점을 야기시킨다<sup>4)</sup>. 반응 시약을 첨가함으로써 전분을 변성시키는 방법의 일종인 에스테르화중 인산화는 Orthophosphate<sup>5)</sup>, Sodium tripolyphosphate<sup>6,7)</sup>, Sodium trimetaphosphate<sup>8)</sup> 등의 시약을 사용하여 인산 전분을 제조하여 노화성의 개선 뿐만 아니라 조직감을 증진시키는 등 여러가지 물성을 변화시켜 준다.

인산기의 도입에 의하여 원료전분의 수산기가 인산기로 치환됨에 따라 그 전분의 극성이 변하여 전분의 물성에도 큰 변화를 일으킨다. 일반적으로 호화온도를 낮추고, 페이스트의 투명도를 높이고, 냉

동-해동 안정성과 수분결합력을 증진시키고 노화를 방지시키는 등 많은 변화를 일으킨다. 그리하여 물에서 기름에 대한 유화제로, 그리고 많은 푸딩 제조시 겔화 물질 등으로 이용된다<sup>8)</sup>.

김<sup>9,10)</sup> 등은 축합 인산염이 쌀 전분의 노화에 미치는 영향을 보고하였으며, 또한 쌀밥 조리시에 인산염을 첨가하면 노화속도가 감소한다고 보고 하였다.

전분의 기능성을 변화시키는 기술은 최근 다양해지고 있다. 여기서는 인산 전분을 중심으로 제조 방법, 특징, 식품에서의 이용 분야 등을 살펴 보고자 한다.

## II. 인산 전분의 제조

무기 인산이나 인산을 포함하고 있는 유기물을 전분에 반응시켜 starch phosphate monomer, 또는 dimer, polymer 등을 얻는다. 무기 인산을 반응시킬 경우 수용성 ortho-, pyro-, meta-나 tripolyphosphate 을 전분과 혼합하여 필터케익을 제조한 후 건조상태에서 100°C 이상으로 가열시킨다. 이러한 방법으로 제조된 인산 전분의 치환도는 비교적 낮은 편이며 sodium tripolyphosphate(Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>

O<sub>13</sub>)를 사용하면 농도나 반응조건에 따라 다소 차이는 있지만, 약 0.02의 치환도(DS.)의 인산 전분이 생산될 수 있다<sup>2,6)</sup>.

Monosodium hydrogen phosphate 와 disodium hydrogen phosphate 의 혼합액을 전분이 호화된 상태에서 반응시키면 치환도를 0.2 DS.까지 높일 수 있다<sup>2,11)</sup>. 인산염이 전분의 수산기에 치환되는 메카니즘을 아래 반응식 (1), (2)로 나타낸 것이다<sup>2)</sup>.

반응식(1)에서 sodium tripolyphosphate 의 인산기가 전분의 수산기에 친전자성 공격을 함으로서 일어난다. C-6 위치의 수산기는 입자 구조의 효과와 높은 반응성 때문에 우선적으로 인산화된 다음 C-2, C-3 위치에 분배 비율이 약 63, 9, 28%로 나타나고 2개의 염기성 구조로 존재한다<sup>12)</sup>.

건식 반응법을 살펴 보면 수용성 인산염 용액을 전분과 혼합하여 starch slurry 를 만들어서 필요하면 pH 를 조절한 뒤 10~30분간 교반하여 여과한다. 농도에 따라 다르지만 일반적인 경우의 starch filter cake 에 포함된 인산염은 첨가된 인산염의 40-60%이다(Table 1).

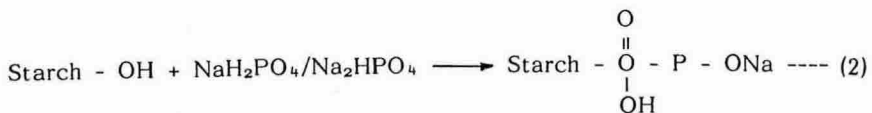
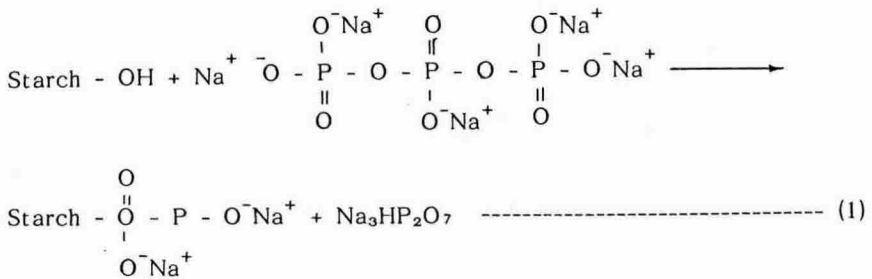


Table 1. Slurry impregnation<sup>a</sup> of starch with phosphate salts

Starch (g)	Salt (g)	Salt in slurry (g)	Slurry water (ml)	Salt retained [g(%)]	Ref.
180	STP <sup>b</sup>	15.5	215	9(58.1)	15 <sup>c</sup>
180	STP	30.0	400	6(20.0)	15
180	STP	15.0	400	3(20.0)	15
180	STP	7.5	400	1.5(20.0)	15
180	SHMP <sup>d</sup>	12.8	215	7(57.4)	15
162	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	27.6	240	12.1(43.8)	21

- a: The phosphate salt was dissolved in the water followed by suspension of the starch, mixing, and filtration.
- b: Sodium tripolyphosphate.
- c: The STP and SHMP starch reactions were heated 1 to 2hr at 120°C. the orthophosphate treatment was 30 min at 160°C. The products contained 0.2 to 0.4% bound phosphorus.
- d: Sodium hexametaphosphate.

또한 slurry 를 만들지 않고 인산염 분말을 직접 전분에 가하여 혼합하거나 인산염 용액을 분무시키는 방법도 있다.<sup>13,14)</sup>

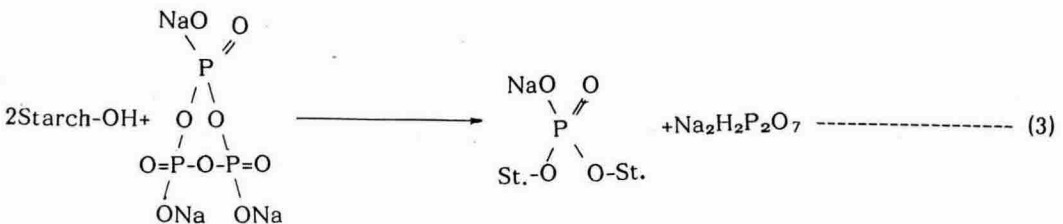
pH 는일반적으로 orthophosphate 인경우 5-6.5, sodium tripolyphosphate 인 경우 5-8.5로 유지시킨다. 낮은 pH 에서 반응시키면 전분이 분해되어 점도가 낮아지므로 식품에서는 바람직하지 않은 현상이지만 섬유, 제지공업에서는 낮은 점도를 가진 변성 전분이 더욱 유리하다고 할 수 있다.

열처리 는 두 단계로 나누어지는데, starch filter cake 을 낮은 온도에서 건조하여 수분을 제거시키는 공정과 120-170°C 의 고온으로 인산화 시키는 공정이 있다. 두 공정을 연속적으로 행하기 위해 연속 건조기, 분무건조기, 유동층 건조기, extruder 등을 이용하여 상업적인 제품을 만들기도 한다<sup>14,15)</sup>. 최근에는 고주파 방사선(2450 MHz)을 사용하여 전분을 변성시키는 방법도 있다<sup>16)</sup>.

수용성 urea 를 인산염에 첨가하여 반응시키면 상승 작용에 의해 낮은 온도, 짧은 반응시간, 낮은 처리를 하여 일반적인 방법에 의해 생산된 것 보다 높은 점도, 색깔이 변하지 않은 안정된 전분을 생산할 수 있다<sup>15)</sup>.

Starch phosphate diesters 은 sodium trimetaphosphate 나 phosphorus oxychloride 를 전분에 반응시켜 가교를 형성시킨 것이다. 아래 반응식 (3) 은 sodium trimetaphosphate 와 starch 가 반응하여 가교를 형성하는 반응식이다.

이러한 반응은 높은 pH 와 40°C 정도의 조건에서 slurry 상태에서 행하여지며, 치환도가 낮을지라도 전분의 점도, 젤화, 물성 등에 큰 영향을 미친다. 즉, 가교 전분은 di-, polyfunctional 시약들이 인접한 전분의 2개 이상의 수산기와 반응하여 형성된다(Fig. 1). 이렇게 형성된 가교들은 조리하는 동안 안정될 만큼의 강한 화학반응을 형성하고 있다.



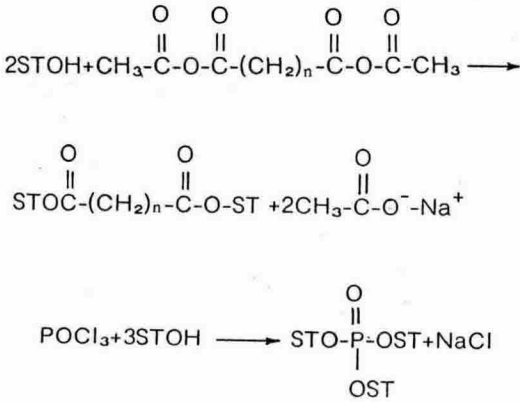


Fig. 1. Crosslinking by ester formation.

결론적으로 인산염을 사용하여 starch monomer를 형성시켜 안정된 전분 입자들을 형성시키는 것과 dimer, polymer를 형성시켜 가교 전분을 만드는 2가지의 변성기술이 개발되어 있으며, 2가지 형태로 전분을 변성시키기 위해 건식으로 열을 가하여 반응시키는 방법과 호화시켜서 반응시키는 방법이 있다. 앞으로 경제적이고 간단한 방법을 고안하여 양질의 기능성을 가진 변성 전분을 생산하는 방향으로 연구되어야 할 것이다.

### III. 인산 전분의 특징

인산 가교 전분의 특성은 치환도에 여러가지 물성을 나타낸다. Fig. 2는 치환도에 따른 waxy corn 인산 가교 전분의 점도(Brabender unit)를 나타낸 것이다.

Fig. 2에 나타난 것과 같이 9000 anhydroglucose 당 1개의 가교가 형성된 것은 원료 전분과 호화 양상은 크게 변하지 않지만 팽윤된 뒤 전분 구조가 파괴되지 않은 상태로 유지된다는 것을 알 수 있다. 치환도가 너무 높게 되면 완전히 호화가 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

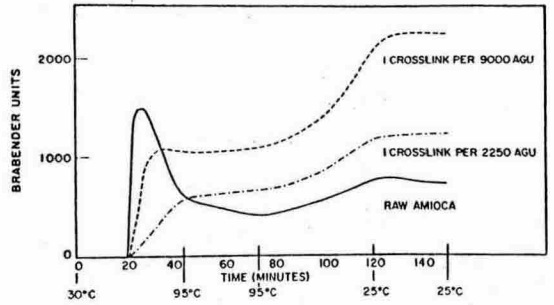


Fig. 2. Effect of crosslinking on viscosity of waxy maize starch 5% solids.

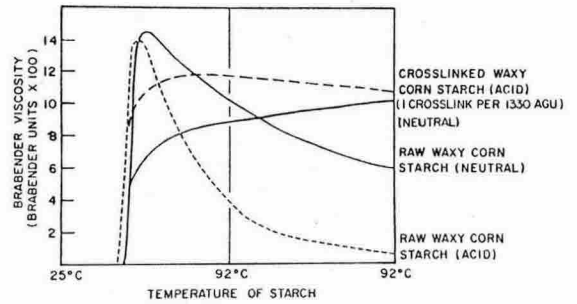


Fig. 3. Effect of mild crosslinking on viscosity of waxy maize starch.

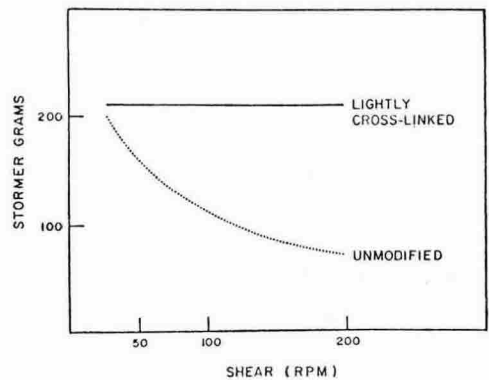


Fig. 4. The effect of shear on viscosity of lightly crosslinked and unmodified starch.

가교 전분의 특징은 pH, 온도, 층밀림에 영향을 크게 받지 않는다는 것이다. Fig. 3은 pH에 따른 가교 전분의 안정성을 나타낸 것이다. 또한 온도에 따른 영향도 감소되는 다양한 식품 제조에 이용된다.

변성시키지 않은 원료 전분은 조리시 층밀림에 대해 매우 예민하여 쉽게 점도가 감소하게 된다. 그러나 가교 전분은 대부분의 가공 조건에 영향을 받지 않고 일정하게 점도가 유지된다. 즉, 가교 전분은 층밀림 변형에 대한 저항성이 크다고 할 수 있다(Fig. 4).

가교 전분의 정도를 조절함에 의해 가공중 최적의 물성을 가진 제품을 만들 수 있다. 그러나 가교 전분은 저장 안정성이 적다는 결점이 있다. 즉 동결, 냉각중에 가교 전분은 원료 전분과 같이 저장 기간이 증가함에 따라 보수성이 감소되고 품질도 저하된다. 이와 같은 문제를 극복하기 위하여 동결 안정성이 있는 monofunctional 시약으로 처리하게 된다. 치환도가 높은 monomer는 동결-해동 안정성이 증가하며, 페이스트의 투명도도 증가하게 된다.

#### IV. 인산 전분의 이용

인산 전분은 식품공업 이외에 제지, 섬유, 의약품, 농업 등에 널리 이용되고 있다. 식품에서는 monmer는 퐁조림, 동결식품 등에, 가교 전분은 이 유식, fruit pie fillings, salad dressings, 제과 등에 주로 이용된다.

미국 F. D. A.에 공인된 규정에 의하면 변성 전분은 식품용과 산업용으로 구분된다. 식품용 인산 전분의 최대 허용량을 보면 monosodium orthophosphate인 경우 0.4% phosphorous, sodium trimetaphosphate(0.04% phosphorous), sodium tripolyphosphate(0.4% phosphorous), phosphorous oxychloride(전분중 0.1% 허용), 또한 식품 포장용 종이의 경우 20% urea, 6% 인산이 허용될 수 있다<sup>17)</sup>.

## V. 요약

이상에서 살펴본 바와 같이 인산 전분은 식품가공에서 중요한 위치를 차지하며 동결 식품과 즉석 간편 식품의 증가와 함께 앞으로 수요는 크게 증가될 것이다. 산업적으로 인산 전분을 제조할 경우 호화된 전분 slurry에 인산염을 복합적으로 반응시켜 치환도를 조절할 수 있다. 치환도에 따라 여러가지 전분의 물성이 변화된다.

이와 같은 세계적인 증가 추세와 함께, 경제 발전과 함께 우리나라의 수요도 크게 증가하고 있으며 계속 증가하고 있는 추세에 있다. 국내 수요 인산 전분을 포함한 변성 전분은 수입에 의존하고 있다. 가공 기술도 확립되어 있지 않다.

인산염을 첨가하여 가교를 형성시킨 가교 전분의 기능은 pH, 온도, 층밀림에 안정성이 있으며, monomer를 형성한 경우 동결-해동 안정성 및 저장성이 증가하게 되어 각종 식품의 제조에 이용된다.

## VI. 참고 문헌

1. Doane, W.M.: 공업용 옥수수 전분, 한국 옥수수 가공협회, p.5(1981)
2. Wistler, R.L., Daniel, J.R.: Molecular structure of starch. In "Starch: Chemistry and Technology" ed. by Wistler, R.L. 2nd., Academic Press, p.153(1984)
3. Fleche, G.: Chemical modification and degradation of starch. In "starch conversion technology" ed. by Van Beynum, G.M.A., Roels, J.A., Marcel Dekker Inc., p.73(1985)
4. Trimble, E.: Modified starch in foods, J. consumer studies and home economics, 7, 247(1983)
5. Kerr, R.W., Cleveland, F.C.Jr.: Orthophosphate esters of starch, U.S. patent, 2, 884,

- 413(1957)
6. Paschall, E.F.: Phosphorylation with inorganic salts, In "Method in carbohydrate chemistry", Academic press, Vol. IV, p. 61(1964)
  7. Wurzburg : Continuous process for phosphorylating starch, U.S. patent 4, 216, 310(1980)
  8. Kerr, R.W., Cleveland, F.C.Jr.: Process for the preparation of distarch phosphate and resulting product, U.S. patent 2, 801, 242(1957)
  9. Kim, I.H., Kim, S.K.: Effects of phosphates on firming rate of cooked rice, J. Food Sci. **49**, 660(1984)
  10. Kim, I.H., Kim, S.K.: Effects of phosphates differing in P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents on firming rate of cooked rice, Cereal Chem. **61**, 91(1984)
  11. Raddley, J.A.: Starch production technology, Applied science publishers, Lndon, Chap. 22(1976)
  12. Gramera, R.E., Heerema, J., Parrish, F.W.: Distribution and structural form of phosphate ester groups in commercial starch phosphates, Cereal Chem., **43**, 104(1966).
  13. Wurzburg, O.B., Jarowenko, W., Rubens, R. W., Patel, J.K.: U.S. patent, 4, 166, 173(1979)
  14. Wurzburg, O.B., Jarowenko, W., Rubens, R. W., Patel, J.K.: U.S. patent, 4, 216, 310(1980)
  15. Alexander, R.J.: U.S. patent, 3, 843, 377(1974)
  16. Marquette, G.A.: U.K. patent, 2, 704, 596(1983)
  17. O.B. Wurzburg : Modified starch properties and use, CRC precess, p.98(1987)
  18. O.B. Wurzburg, C.D. Azymanski: Modified starches for the food industry, J. Agr. Food Chem., **18**, 6(1970)
-