

인산칼슘하이드록시아파타이트가 밀가루와 옥수수전분의 리올로지에 미치는 영향

유재식 · 김일환 · 김성곤*

(주)서도화학, *단국대학교 식품영양학과

Effect of Calcium Phosphate Hydroxyapatite on Rheological Properties of Wheat Flour and Corn Starch

Jae-Sik Ryu, Il-Hwan Kim and Sung-Kon Kim*

Seo-do Chemical Co., Ltd.

*Department of Food Science and Nutrition, Dankook University

Abstract

The rheological properties of wheat flours and corn starch and cooking properties of dry noodle in the presence of calcium phosphate hydroxyapatite(Ca-P) were studied. The additive(0.2~0.8%) had essentially no effects on farinograms of strong and all-purpose wheat flours, however, they decreased the amylograph pasting temperature and increased the peak viscosity of flours, which was more pronounced in all-purpose flour. The cooking properties of dry noodles in the presence or absence of the Ca-P showed no significant differences, but the cutting forces of cooked noodles were increased by Ca-P at 0.4%. The pasting properties of corn starch in the presence of Ca-P(0.2~0.8%) were similar to those of wheat flour. The gelatinization temperature of corn starch by differential scanning calorimeter decreased by 1°C in the presence of 0.4% Ca-P. The time constant, a reciprocal of rate constant, of corn starch gel was slightly increased in the presence of 0.2 or 0.4% Ca-P.

Key words: calcium phosphate hydroxyapatite, farinograph, amylograph, corn starch, gelatinization temperature

서 론

인산칼슘 하이드록시아파타이트(calcium phosphate hydroxyapatite, Ca-P)는 분자식이 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 로서 제3인산칼슘에 속하며 동물의 이빨, 골격성분과 같은 구조로 되어 있다^(1,2). 제3인산칼슘은 강알칼리성(pH=11.5~12.5)이며 수용성이나⁽¹⁾, Ca-P는 난용성이며 pH는 중성(1% 용액은 7.2)이다.

칼슘과 인은 체내에서 Ca-P 형태로 존재하는데 일반적으로 칼슘의 흡수율은 칼슘과 인의 비율, 체내의 pH와 관계가 있으며 가장 바람직한 칼슘과 인의 비율은 1:1~2:1로 알려져 있다⁽³⁾.

Ca-P는 칼슘/인의 비율이 2.12 정도로서 칼슘과 인의 영양강화제, 식품의 고결방지제, 설탕시럽의 청징제, 냉동유유 제품의 pH조절용으로 사용되고 있으나 그 사용량은 아주 적으며 식품에의 이용에 대한 연구도 거의 없는 실정이다.

이 연구에서는 Ca-P가 전분질 식품에 미치는 영향을

보기 위하여 밀가루와 옥수수 전분을 대상으로 리올로지 성질과 국수의 조리성질에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

Ca-P는 (주)서도화학의 제품으로서 20% 현탁액을 사용하였다. 이의 입도는 평균직경 350Å, pH는 6.8~7.2, 칼슘 함량은 38~40%, 인의 함량은 17~19%로서 칼슘과 인의 비율은 2.00~2.15이다.

밀가루는 대선제분(주)의 강력 밀가루와 중력 밀가루를 사용하였으며 단백질함량은 각각 13.0%와 8.5%이었고, 회분함량은 모두 0.43%이었다.

소금은 시판 정제염을, 옥수수 전분은 선일포도당(주)의 제품을 사용하였다.

밀가루의 리올로지 성질의 측정

밀가루의 파리노그래프 특성은 AACC⁽⁴⁾의 표준방법에 따라 밀가루 300g을 사용하여 측정하였다. Ca-P의 농도는 밀가루에 대하여 0.2~0.8%이었다. 밀가루의 호화성질은 Brabender/Visco/Amylograph를 사용하여 측정하

Corresponding author: I.H. Kim, Room No. 401, Won-II Bldg., 1451-1, Seocho-Dong, Seocho-Ku, Seoul 137-070, Korea

였다. 밀가루의 농도는 12%(건량기준)를 사용하였고, 현탁액의 전체무게는 500g이었다. 이로부터 호화개시온도(점도가 10 B.U.에 도달하는 온도), 최고점도(B.U.) 및 50℃에서의 점도(B.U.)를 구하였다.

국수의 조리특성의 측정

중력분을 사용한 전면은 신⁽⁵⁾의 방법에 따라 제조하였다. 밀가루 12 kg(수분 14% 기준)에 소금(1.7%), 물(32%)과 Ca-P(0.2 또는 0.4%)를 가하여 Otake 혼합기로 15분간 혼합한 다음 실온에서 15분간 방치하였다. 이를 Otake 제면기로 롤간격 3.7 mm에서 한번 압연한 것을 두겹으로 접어 4.0 mm로 압연하고 다시 15분간 방치한 다음 5단계(3.7→2.7→2.0→1.6→1.3 mm)에 걸쳐 연속적으로 두께를 감소시키고 두께 1.3 mm, 폭 1.25 mm로 절단하였다. 국수는 30℃, 상대습도 60%에서 50분간, 40℃, 상대습도 80%에서 255분간, 20℃, 상대습도 70%에서 85분간 건조시켰다.

국수의 조리 중 무게의 변화는 신⁽⁵⁾의 방법에 따라 일정한 크기(6.5 cm)로 자른 국수 10g을 끓는 물(300 ml)에 넣고 30분간 조리하면서 조사하였다.

전면의 파쇄력(breaking force)은 리오미터(Model CR-ICK, 일본 Sun 과학회사)를 사용하여 국수 한가닥(길이 6.5 cm)을 수평으로 걸고 측정하였다. 기기의 조건은 힘 200g, 기록지속도 분당 120 mm, 선반속도 분당 64.3 mm, plunger 형태는 이빨 모양이었다. 실험은 30회 이상 반복하였다.

조리된 국수의 절단력도 리오미터를 이용하여 파쇄력 측정과 같은 조건으로 측정하였다. 국수(5g)를 끓는 물(200 ml)에서 3.5분간 조리하고 10초간 흐르는 수도물로 냉각시키고 15초간 물기를 제거한 다음 국수 세가닥을 절단하는 최대힘을 측정하였다. 실험은 최소한 20회 이상 반복하고 국수 한가닥의 절단력으로 나타내었다.

옥수수 전분의 호화성질의 측정

옥수수 전분(8%, 건량기준)의 아밀로그래프는 앞의 밀가루와 같은 조건으로 분석하였다. Ca-P의 농도는 시

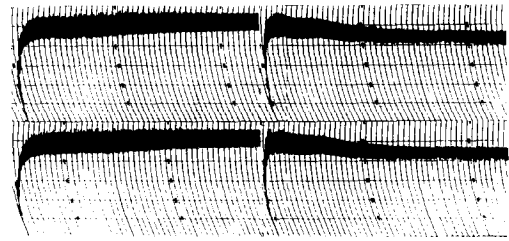


Fig. 1. Farinograms of DNS(left) and HRW-WW(right) wheat flours in the presence(bottom) or absence(top) of calcium phosphate hydroxyapatite

료에 대하여 0.2~0.8%이었다.

전분의 호화엔탈피는 시차주사열량기(differential scanning calorimeter, DSC-4, 미국 Perkin-Elmer 회사)를 사용하여 측정하였다. 전분 4 mg에 물 8 mg을 알부민튜브에 넣고 밀봉 후 실온에서 1.5시간 방치한 다음 분당 10℃의 가열조건으로 25℃에서 85℃까지 가열하고, 호화개시온도(T_0), 호화정점온도(T_p), 호화완료온도(T_c) 및 호화엔탈피(ΔH)를 구하였다. Ca-P의 농도는 전분무게의 0.2와 0.4%이었다.

옥수수 전분 겔의 노화속도 분석

전분(8%, 건량기준)을 92℃ 향온수조에서 1시간 호화시키고 일정한 용기에 담은 다음 실온에서 2시간 냉각시키고 20℃에 1일간 보관한 다음 4°와 20℃에 4일간 보관하였다.

전분 겔의 경도는 Struct-O-Graph(서독 브라벤더회사)를 사용하여 측정하였다⁽⁶⁾. 측정조건은 cartridge 500 cmg, 시료높이 1 cm, clearance 1 mm, plunger는 flexiglass tooth-type이었다.

겔의 노화속도는 다음의 식⁽⁷⁾에 따라 분석하였다.

$$\log\left(-\ln \frac{E_t - E_i}{E_t - E_0}\right) = \log k + n \log t \quad (1)$$

Table 1. Effects of calcium phosphate hydroxyapatite on strong and all-purpose flours(12%, db)

Flour	Concentration (%)	Initial pasting temperature (°C)	Peak height (B.U.)	Temperature at peak height (°C)	15 min height (B.U.)	Peak height at 50°C (B.U.)
Strong flour	Control	66.00	800	91.50	465	700
	0.20	65.65	830	90.80	485	730
	0.40	64.65	890	90.00	550	825
	0.60	64.65	960	89.75	585	890
	0.80	63.00	1050	89.30	645	965
All purpose flour	Control	67.90	925	94.00	730	1060
	0.20	66.00	930	94.00	750	1120
	0.40	65.75	1020	92.50	805	1190
	0.60	65.00	1120	91.50	880	1280
	0.80	63.80	1260	91.50	980	1380

또는

$$\ln(E_t - E_\infty) = \ln(E_0 - E_\infty) - kt^n \quad (2)$$

여기에서 E_0 와 E_∞ 는 각각 저장시간 0와 t에서의 정도, E_t 은 최대정도, k는 노화속도상수(day^{-1}), n은 Arrvami 지수이다.

본 실험에서 E_0 와 E_∞ 는 각각 20°C에서 1일과 4°C에서 9일간 저장한 겔로부터 얻었다.

결과 및 고찰

밀가루의 리올로지 성질

밀가루에 Ca-P를 0.4% 첨가한 경우의 파리노그램은 Fig. 1과 같다. 강력분과 중력분의 흡수율은 각각 63.2%와 55.5%이었으며 첨가제에 의하여 영향을 받지않았다. Fig. 1에서와 같이 첨가제는 밀가루의 파리노그램 특성에 영향을 주지 않았다. 첨가제의 양을 0.2~0.8% 범위까지

Table 2. Changes in percent weight gain of noodles in the presence of calcium phosphate hydroxyapatite (Ca-P)

Cooking time (min)	Control	Ca-P	
		0.2%	0.4%
1	111	114	115
3	182	185	182
5	224	226	224
7	260	263	264
9	295	291	292
15	369	372	371
30	512	514	511

Table 3. Breaking force of dry noodles and cutting force of cooked noodles

Noodles	Breaking force(g)	Cutting force(g)
Control	25.97 ± 3.62 ^a	20.11 ± 1.34 ^a
With 0.2% Ca-P	26.33 ± 3.70 ^a	19.79 ± 1.01 ^a
With 0.4% Ca-P	27.97 ± 2.87 ^a	23.56 ± 0.92 ^b

The same letters in the column are not significantly different at P=0.05 by Tukeys test.

Table 4. Effects of calcium phosphate hydroxyapatite on amylograph viscosities of corn starch(8%, db)

Concentration (%)	Initial pasting temperature (°C)	Peak height (B.U.)	Temperature at peak height (°C)	15 min height (B.U.)	Peak height at 50°C (B.U.)
Control	74.25	800	90.75	530	1040
0.20	71.25	870	87.00	530	760
0.40	70.50	925	80.25	540	640
0.60	70.28	980	73.50	580	650
0.80	69.75	1060	72.25	610	680

변화시켰을 때에도 밀가루의 파리노그램은 영향을 받지 않았다.

밀가루에 Ca-P를 첨가한 경우의 아밀로그래프의 특성 값은 Table 1과 같다. 호화개시온도는 Ca-P의 농도가 증가할수록 계속 감소하는 경향을 보였다. 최고점도, 15분 후의 점도와 냉각점도는 모두 Ca-P에 의하여 증가되었다. Table 1의 결과를 보면 Ca-P가 밀가루의 호화에 미치는 영향은 강력 밀가루 보다는 중력 밀가루에 더욱 현저하였다.

국수의 조리성질

국수의 조리중 무게의 변화를 보면 Table 2와 같다. Ca-P를 첨가한 경우 국수의 무게 증가정도는 대조구와 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

건면의 파쇄력은 Ca-P에 의하여 영향을 받지 않았으나 삶은 국수의 절단력은 Ca-P 0.4%에서 대조구보다 유의적으로 높은 값을 보였다(Table 3).

옥수수 전분의 리올로지 성질

옥수수 전분의 아밀로그래프의 분석결과는 Table 4와 같다. 호화개시온도는 Ca-P의 존재시 낮아졌으며, 최고 점도와 15분 후의 점도는 증가하여 밀가루의 경우(Table 1)와 같은 경향을 보였다. 그러나 냉각점도는 Ca-P에 의하여 감소하여 밀가루의 경우와는 반대의 경향을 보였다. 이러한 결과는 Ca-P가 밀가루와 전분 호화액의 냉각에 따른 점도변화에 미치는 영향이 다름을 가리킨다.

이 실험에서 밀가루와 전분의 사용 농도가 달라 전분만으로 비교할 수는 없으나, 밀가루의 경우 냉각점도와 15분 후의 점도와의 차이는 밀가루가 260~300 B.U. (Table 1), 전분은 70~230 B.U.(Table 4)로서 Ca-P는 옥수수 전분의 냉각시 점도증가를 크게 억제하는 것으로 생각된다.

시차주사열량기에 의한 전분의 호화온도는 Table 5와 같다. Ca-P의 존재시 호화개시온도와 호화종료온도는 약간 낮아지는 경향을 보였으며, 호화엔탈피는 높아지는 경향이였다.

옥수수 전분 겔의 노화속도

전분 겔의 저장 중 경도의 변화로부터 식 (1)을 이용하여 Avrami 지수를 구한 결과 모두 1.0이었다(Table

Table 5. Effects of calcium phosphate hydroxyapatite (Ca-P) on gelatinization of corn starch

	T _o (°C)	T _c (°C)	ΔH (cal/g)
Control	67.05	78.33	2.47
With 0.2% Ca-P	66.64	77.39	2.63
With 0.4% Ca-P	66.53	77.17	2.68

Table 6. Avrami exponent and time constant of corn starch gels stored at 4° and 20°C

Starch gel	4°C		20°C	
	Avrami exponent (n)	Time constant (day)	Avrami exponent (n)	Time constant (day)
Control	1.02	2.69	0.99	12.20
With 0.2% Ca-P	0.97	2.87	0.99	13.50
With 0.4% Ca-P	0.99	2.88	0.97	13.70

6). Avrami 지수는 전분 겔의 노화기작을 설명하는 지표로 쓰이므로 Table 6의 결과는 Ca-P는 전분의 노화기작에는 영향을 주지 않음을 가리킨다.

식 (2)로부터 구한 노화속도상수값의 역수 즉 시간 상수는 Ca-P에 의하여 약간 증가되었다. 이러한 결과는 Ca-P는 전분 겔의 노화를 억제하는 효과가 있음을 가리키며, 앞에서 설명한 전분 호화액의 냉각점도의 증가 억제와 부합되는 결과이었다.

요 약

인산칼슘 히드록시아파타이트(Ca-P)가 밀가루와 옥수

수 전분의 리올로지에 미치는 영향을 조사하였다. Ca-P (0.2~0.8%)는 강력 밀가루와 중력 밀가루의 파리노그람에는 영향을 주지 않았으나 아밀로그람에서는 호화온도를 감소시켰으며 최고점도를 증가시켰다. Ca-P(0.4%)는 건면의 파쇄력에는 영향을 주지 않았으나 삶은 국수의 절단력은 증가시켰다. Ca-P(0.2~0.8%)에 의한 전분의 아밀로그람도 밀가루와 같은 경향을 보였다. 시차주사 열량기에 의한 호화온도는 대조구와 Ca-P 처리구(0.2~0.4%) 사이에 차이가 없었으며, 전분 겔의 노화는 Ca-P에 의하여 약간 억제되었다.

문 헌

1. Ellinger, R.H.: Phosphates in food processing. In *Handbook of Food Additives*, Furia, T.E.(ed.), The Chemical Rubber Co., Cleveland, OH (1972)
2. DeMan, J.M. and Melychyn, P.: *Symposium: Phosphate in Food Processing*. The Avi Publishing Co., Inc., Westport, CT (1971)
3. Packard, V.S.: *Human Milk and Infant Formula*. Academic Press, Inc., New York (1982)
4. American Association of Cereal Chemists: *Approved Method of AACC*. The Association, St. Paul, MN, U.S.A. (1983)
5. Shin, S.Y.: Cooking properties of dry noodles prepared from HRW-WW and HRW-ASW wheat flour blends. *M.S. thesis*, Dankook University, Seoul (1989)
6. Kweon, S.H., Kim, M.H. and Kim, S.K.: Rheological properties of mungbean starch. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 22, 38(1990)
7. Conford, S.J., Axford, D.W.F. and Elton, G.A.H.: The elastic modulus of bread crumb in linear compression in relation to staling. *Cereal Chem.*, 41, 216(1964)

(1991년 9월 20일 접수)