

炊飯 중 穀成分의 化學的 變化 및 挥發性 Carbonyl 成分의 生成

崔 弘 植

釜山大學校 食品營養學科
(1984년 11월 1일 접수)

Chemical Changes and Volatile Carbonyl Formation Occurred in Rice during Cooking Process

Hong-Sik Cheigh

Department of Food Science and Nutrition, Pusan National University, Pusan, Korea
(Received November 1, 1984)

Abstract

Cooked rice was prepared by the conventional cooking method being used among Korean families. The bottom layer (very slightly roasted and charred) and upper layer of the cooked rice in a cooking vessel were collected separately in order to determine the chemical changes and volatile carbonyl formation occurring in rice during the cooking process. Amino acids, especially free amino acid contents were reduced with the decrease of reducing sugar in rice after cooking. A little change was shown in the fatty acid composition of lipid fractions, however, decreased iodine values and increased fatty acid values were observed after cooking process. Volatile carbonyl compounds from cooked rice were isolated and 8 carbonyls of them were identified. A significant difference of relative composition of the identified carbonyls was found between the upper layer and bottom layer of cooked rice. Generally, the cooked rice obtained from the bottom layer had shown a little more changes in chemical composition and a stronger browning flavour than those of the upper layer of cooked rice.

序 論

炊飯過程 즉, 밥짓는 과정은 쌀에 함유된 성분들의 化學的 變化를 유도하고 쌀밥의 物理的 特性을 부여하는 것으로, 이는 쌀 자체에서 일어나는 吸水 및 加熱反應에基因된다고 할 수 있다. 炊飯된 밥의 特性은 쌀의 品質과 炊飯方法에 영향을 받고 있으며¹⁾, 취반방법에 있어서도 加水量 및 취반온도가 중요한 食味要因이라고 한다.^{2~5)} 일반적인 취반방법에서의 加水率은 80~140%, 그리고 가열온도는 가열시간과 취반용기에 따라 다르나 보통 水溫(취반초기)에서부

터 시작하여 100~105°C(취반후기)의 범위에 있다.^{5,9)}

밥알에 가열되는 온도가 높아짐에 따라 phenols, carbonyls 및 total acids들의 生成이 늘어나고 함유 성분들의 변화가 일어나며,²⁾ hydrogen sulfide, carbon dioxide들도 생성되고 있다.⁷⁾ 생성된 휘발성 성분 중 carbonyl 및 pyrazine compounds들을 분리 등 정하여 일부 그 내용이 밝혀진 바 있으며, 이들이 중농의 향기에 중요한 역할을 하고 있다.^{6,8)} 또한 취반과정 중 아미노산 및 비타민들의 손실도 수반되고 있고,⁹⁾ 일반 취반방법과는 다르나 밥통조림 제조과

정에서도 비타민 등의 함량 변화가 일어나고 있다¹⁰⁾.

이와 같이 취반과 관련된 여러 가지 理化學의 變化와 風味形成 내용이 알려져 있으나 우리나라 일반가정의 전통적인 취반방법에 따라 밥을 지을 때, 바닥에 형성된 누른밥과 윗부분의 쌀밥을 구분하여, 이들의 주요 성분조성을 쌀과 비교한 결과는 없는 듯하다. 本報에서는 이와 관련하여 아미노산, 환원당, 지방산 및 취발성 carbonyl 화합물들에 관한 취반중 변화를 살펴 보았으므로 이를 보고하는 바이다.

材料 및 方法

1. 실험재료

경기도產一般米(品種: 아끼바레, 9分搗米)를 정선한 후, polyethylene film으로 만든 주머니에 포장하여, 냉장실에 보관하면서試料로 사용하였다. 同試料의 수분은 14.5%, 조지방은 0.7%, 조단백질은 7.5% 그리고 조회분은 0.5% 이었다.

2. 炊飯方法

위의 직경이 23 cm 되는 알루미늄製 솔에 시료 250 g 및 증류수(20°C) 370 ml에 30분간 침지시킨 후, 전열기(550W, 120V)에서 前報⁹⁾와 같은 시간 및 온도의 조건으로 炊飯하였다. 가열시간 25분, 뜸드리는 시간 5분이 경과한 후, 밥(upper layer)을 취하고 아울러 솔 底邊의 누른밥(bottom layer)은 별도로 취하였다. 이와 같은 취반조작을 5회 반복하여 만든 쌀밥 및 누른밥 試料와 시료 쌀을 減壓凍結乾燥器(The Virtis Co., USA)로 동결건조(예비 동결온도: -25°C, 최저 진공도; 300μ 내외, 棚溫: 5~10°C)하여 수분함량 7% 내외가 되도록 하였다. 이를 전조된 시료를 각각 분쇄하여 polyethylene film 주머니에 담고 봉하여 -20°C의 冷동고에 보관하면서 각종 성분의 분석시료로 사용하였다.

그리고 같은 방법으로 만들어서 쌀밥 및 누른밥 시료를 그대로 挥發性 carbonyl 화합물의 分離 및 同定을 위하여 使用하였다.

3. 主要成分의 分析方法

遊離아미노酸은 調製된 각 시료 5g 씩을 취하여 常法¹¹⁾에 따라 유리아미노산을 추출농축하고 이를 sodium citrate 완충액(pH2.2)로 희석한 후 이를 아미노산 自動分析器(Beckman Model 116, USA)를 이용하여 Moore 등의 방법^{11, 12)} 및 安 등의 방법¹³⁾에

준하여 그 함량을 구하였다. 그리고 總아미노산의 분석은 조제된 각 시료 60 mg과 6N HCl 용액 10 ml을 screw cap이 있는 25 ml 시험관에 주입, 질소개스를 5분간 통한 후 罂栓하여 110°C에서 22시간 분해시켰다. 이를 sodium citrate 완충액(pH2.2) 용액으로 희석한 다음, 전술한 유리아미노산 분석방법에 따라 정량하였다. 한편 總아미노산성분인 tryptophan은 별도로 Howe 등의 방법¹⁴⁾에 따라 그 함량을 구하였다.

또한 脂肪酸組成 및 油脂特性의 분석을 위한 油脂는 각 시료 100 g 씩을 大型 soxhlet 장치에서 ethyl ether로 16시간 추출한 것을 Metcalfe 등¹⁵⁾과 金 등의 方法¹⁶⁾에 따라 fatty acid ester를 만들고 이를 gas chromatography(GC, Varian Aerograph, Model 204, USA)로써 지방산 조성을 분석하였다. 同油脂 시료의 沃度價는 Wijs 방법¹⁷⁾으로, 脂肪酸價는 AACC 법¹⁸⁾으로 분석하였다.

4. 挥發性 carbonyl 化合物의 分析

취발성 carbonyl 화합물의 분리는 Fig. 1과 같은 장치를 사용하되, DNP 용액(2 g 2,4-dinitrophenyl hydrazine을 1 l의 2N HCl에 녹임)이 담긴 3개의 반응트랩(Fig. 1의 E, F, G)을 연결하여 질소개스를流入(60 ml/min)하여 쌀밥 또는 누른밥으로부터 2시간 동안 증류되어 나오는 carbonyl 화합물을 2,4-dinitrophenyl hydrazone(DNPHs) 유도체로 만들었다. 이 조작은 1회에 약 550 g의 쌀밥(누른 밥은 약 50 g)을 사용하였으며, 새로운 시료로 각각 30회 정도 반복하여 반응트랩에 침전이 생길 때까지 행하였다.

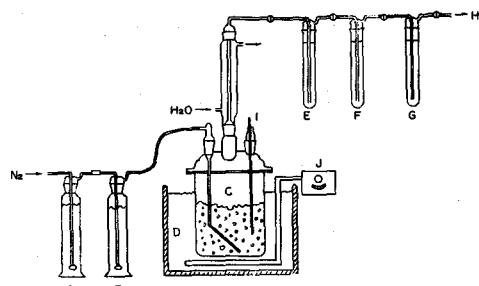


Fig. 1. Distillation apparatus for trapping of volatile carbonyl compounds.

A: cleaning bottle containing DNP solution,
B: washing bottle containing distilled water
C: cooked rice, D: water bath, E, F and G: trapping flask containing DNP solution for carbonyl compounds H: to vacuum, I: thermometer, J: thermoregulator

다. 이들의 순수분리, 精製 GC 분석, GC-MS(mass spectrometry) 및 TLC(thin layer chromatography) 분석에 의한 carbonyl 화합물의 동정은 Fig. 2와 같아 이 점의 崔 등의 방법⁶⁾에 의하였다.

한편 분석에 사용한 표준물질 및 주요시약은 Eastman Kodak Co.(USA) 또는 Sigma Chemical Co. (USA)의 것들을 활용하였다.

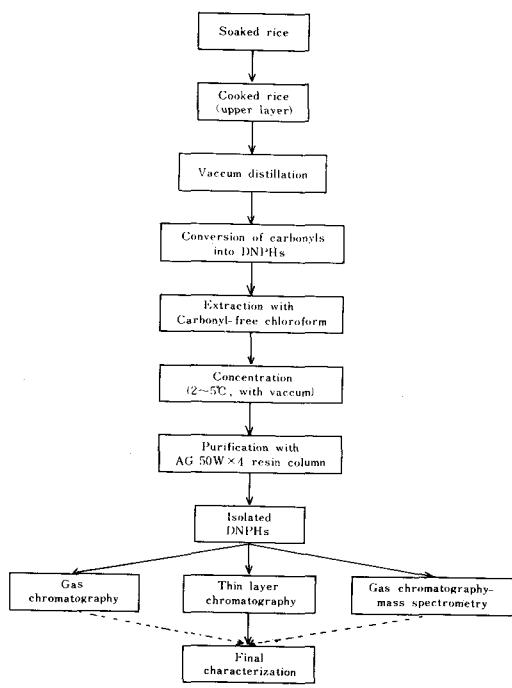


Fig. 2. Combination techniques used for the characterization of volatile carbonyls from cooked rice (upper layer)

結果 및 考察

1. 炊飯 중 아미노酸의 變化

취반에 의한 쌀, 쌀밥, 누른밥의 총아미노산 성분의組成은 Table 1과 같다. 구성하고 있는 17종 아미노산 모두 쌀밥 즉, 윗부분의 밥에서는 거의 변화가 없었으나, 누른밥의 경우 lysine, threonine, serine 및 aspartic acid 등의 함량이 감소되었으며, 그 감소율은 각각 5.4%, 7.7%, 8.3% 및 5.2% 나된다. 그리고 총아미노산 단백질의 감소율은 원료쌀과 비교하여 윗부분의 밥은 1.2%, 누른밥은 3.1%를 나타내고 있다.

한편 취반중 유리아미노산의 변화는 Table 2와 같

Table 1. Composition of total amino acids in uncooked and cooked rice
(on a dry basis)

Amino acid	Uncooked rice (mg/100g)	Cooked rice (mg/100g) Upper layer*	Bottom layer*
Lysine	297	292	281
Histidine	175	179	166
Arginine	612	605	602
Tryptophan	122	119	117
Aspartic acid	692	685	656
Threonine	260	249	240
Serine	375	363	344
Glutamic acid	1,410	1,401	1,396
Proline	396	390	386
Glycine	364	390	348
Alanine	411	407	404
Valine	479	470	465
Methionine	169	165	161
Isoleucine	304	297	296
Leucine	624	625	613
Tyrosine	278	280	274
Phenylalanine	404	396	392
Total	7,372	7,283	7,141

*Cooked rice was obtained from upper layer or bottom layer in a cooking vessel.

Table 2. Composition of free amino acids in uncooked and cooked rice
(on a dry basis)

Amino acid	Uncooked rice (mg/100g)	Cooked rice (mg/100g) Upper layer	Bottom layer
Lysine	1.15	0.85	0.76
Histidine	0.56	0.51	0.49
Arginine	1.12	1.10	0.90
Tryptophan	0.19	0.10	0.05
Aspartic acid	11.96	10.33	10.05
Threonine & Serine	7.66	6.04	5.61
Glutamic acid	10.75	10.54	10.20
Proline	0.38	0.32	0.35
Glycine	0.95	0.53	0.54
Alanine	2.63	1.76	1.70
Valine	0.90	0.58	0.50
Methionine	0.04	0.08	0.03
Isoleucine	0.30	0.18	0.13
Leucine	0.36	0.27	0.31
Tyrosine	0.62	0.50	0.32
Phenylalanine	0.36	0.23	0.15
Total	39.93	33.92	32.09

으며, lysine, tryptophan, alanine, valine, isoleucine, tyrosine 그리고 phenylalanine 등의 아미노산 함량이

크게 감소하고 있다. 총유리아미노산의 함량은 원료 쌀을 기준으로 할 때 윗부분의 쌀밥은 15.1%, 누른 밥은 19.6%의 높은 감소율을 보였다.

炊飯의 의한 米穀의 영양성분 손실 중 필수아미노산의 손실은 1.7%(leucine)~4.3%(threonine) 범위였다는 이전의 연구결과¹⁹⁾와 본실험결과와 비교할 때, 쌀밥의 총아미노산의 경우는 서로 유사하였다. 그러나 누른밥의 총아미노산 그리고 쌀밥 및 누른밥의 유리아미노산 함량의 높은 감소율은 본 실험에서 얻어진 흥미로운 결과라고 볼 수 있다. 취반에 의한 米粒內 아미노산 성분의 변화는 더 알려져 있지 않지만, 煮 빙 또는 焙燒과정 중의 아미노산 변화에 관한 많은 報告^{19~21)}가 있다.

식품의 加熱反應에 있어서 아미노산이 관련하는 것은 i) 热分解에 의한 아미노산의 아미노基 이탈반응 또는 carboxyl基 이탈반응과, ii) 아미노산 및 환원당에 의한 Maillard 反應의 두 가지 反應機構를 고려할 수 있다.^{22,23)} 일반적으로 식품의 加熱香氣는 아미노산이 관계하는 위 두 가지의 반응결과生成된 carbonyl化合物 등 여러가지 화합물들이複合된 성분들로 해석되고 있다. 특히, Maillard type 반응은 향기생성 및 갈색형성의 적절적인 要因이 되고 있다. 취반과정에서의 아미노산 감소는 热分解에 의한 것보다는 환원당과의 Maillard type 반응에 의한 것으로 생각되며(Table 3의 환원당함량 변화 참조), 이 반응은 밥솥의 윗부분의 쌀밥보다 솔바닥에서 형성된 누른밥에서 더 현저함을 알 수 있다. 따라서 취반은 쌀밥의 香味를 제공해 주는 적절적인 요인이 되는 반면, 쌀단백질의 필수아미노산의 利用度를 저하시키는 원인이 되고 있다.

Table 3. Reducing sugar content, iodine value and fatty acid value of uncooked and cooked rice

	Uncooked rice	Cooked rice	
		Upper layer	Bottom layer
Reducing sugar(mg%)*	225	195	157
Ether extractable-fat(%)*	0.83	0.81	0.79
Iodine value	92.5	87.0	79.9
Fatty acid value	5.5	6.6	6.9

*On a dry basis

2. 還元糖 및 油脂의 變化

炊飯 중 환원당, 요드價, 지방산價 그리고 지방산組成 등의 변화는 Table 3 및 Table 4에서 보는 바와 같이 취반결과 환원당의 함량은 현저히 감소하고

Table 4. Fatty acid composition of extracted lipid from uncooked and cooked rice*
(Fatty acids, wt %)

Fatty acid	Uncooked rice	Cooked rice	
		Upper layer	Bottom layer
Myristic acid	0.5	0.6	0.4
Palmitic acid	16.5	15.6	15.6
Stearic acid	2.2	2.9	2.6
Oleic acid	43.0	42.8	42.9
Linoleic acid	35.6	35.9	36.2
Linolenic acid	1.2	1.0	1.0
Arachidic acid	0.7	0.7	0.8
Behenic acid	0.3	0.4	0.3

*Ethyl ether extractables

있으며 특히, 누른밥의 경우 원료쌀에 비하여 30.2%나 감소되었다. 이는 취반 중 糖의 加熱反應 즉, 糖-아미노反應, 糖-아민反應 그리고 糖의 热分解에 의한 것이라고 여겨진다. 그러나 취반 중의 가열 온도를 고려할 때 후자인 热分解의 현상으로 보긴 어려우며 前者인 糖-아미노산 반응에 의한 가능성 이 크고, 이는 앞에서 언급한 아미노산 함량의 변화에서 보였던 결과와도 일치되고 있다.

그리고 취반 전후의 요오드價는 원료쌀이 92.5였고 쌀밥은 87.0, 누른밥은 79.9를 나타내고 있다. 즉, 취반에 의하여 요오드價는 낮아지고 있다. 그리고 脂肪酸價는 취반결과 5.5에서 6.9로 증가하고 있다. 또한 함유 油脂의 지방산 조성은 취반에 의해 영향을 크게 받고 있지 않은 듯하며, 경미한 변화를 보이고 있다. 이와 같이 食品加工 중에 문제가 되고 있는 油脂의 酸化, 油脂의 热分解 등의 反應이²⁴⁾ 취반과정에서는 현저하게 일어나지 않았지만, 불포화지방산의 부분적인 산화반응 및 glycerides들의 미미한 분해현상이 일어나고 있음을 추론할 수 있다.

3. 挥發性 carbonyl 化合物劃分의 組成

DNPHs 유도체로 전환된 carbonyl 화합물의 GC 분석결과 26개 이상의 성분(peak)이 분리되었으며 (Fig. 3 참조), GC, GC-MS, TLC에 의하여 확인된 것들은 Table 5와 같다. 정정적으로 8개의 carbonyl 화합물을 확인할 수 있었고, 그 중 acetaldehyde, propionaldehyde, iso-butyraldehyde, iso-valeraldehyde 등 4개의 carbonyl 화합물을 同定할 수 있었다. 그리고 GC chromatogram 상의 각 peak 중, 앞에서 지적한 8개 화합물들만의 상태적인 함유 비율은 Table 5와 같다. 즉, 쌀밥의 경우 iso-valeraldehyde

Table 5. Relative distribution of major volatile carbonyl compounds in cooked rice from upper layer and bottom layer

Carbonyl compounds	Method of identification	Carbonyls composition of cooked rice(%)	
		Upper layer	Bottom layer
Acetaldehyde	GC, GC-MS, TLC	20.0	66.7
Propionaldehyde	GC, GC-MS, TLC	3.3	2.0
Acetone	GC	16.1	14.8
n-Butyraldehyde	GC, GC-MS	4.5	0.4
Methyl ethyl ketone	GC	0.5	0.4
iso-Valeraldehyde	GC, GC-MS	28.0	13.9
n-Valeraldehyde	GC, TLC	8.6	0.2
n-Caproaldehyde	GC, TLC	19.0	1.6
		100.0	100.0

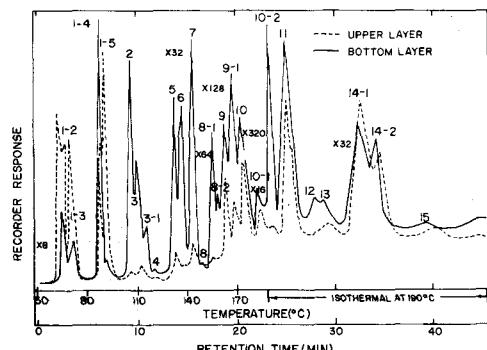


Fig. 3. Gas chromatogram of DNPHs of cooked rice flavor.

는 높고 acetaldehyde, acetone, n-caproaldehyde 등은 16~20%의 범위를 보였으며 기타는 상대적으로 극히 낮았다. 누른밥은 acetaldehyde가 대단히 높은 비율(66.7%)을 차지하고 있으며, n-caproaldehyde는 1.6%로 낮은 비율을 보이고 있다.

Yasumatsu 등은⁸⁾ 일찌기 炊飯으로부터 acetaldehyde 및 n-caproaldehyde를 확인 동정한 바 있으며, 송송의 향기성분 기타 다른 加熱食品에서도 여러 가지 carbonyl 화합물들이 분리 동정된 바 있다.^{6,22)} 일 반적으로 加熱食品에서의 carbonyl 화합물의生成은 주로 strecker degradation 또는 脂肪酸化反應으로 설명되고 있으며, 그 mechanism은 Hodge,²⁵⁾ 藤巻²²⁾ Mookerjee²⁶⁾ 및 Hurrel²⁷⁾에 의하여 검토된 바 있다. 특히, Strecker degradation에 의하여 생성된 carbonyl 화합물들은 가열식품의 향기에 큰 영향을 미친다고 한다.^{26,27)} 쌀밥부분과 누른밥 부분에서 분리된 휘발성 carbonyl 화합물 조성이 다른 것은 흥미있는 결과로 생각되며, 이는 두 부분에서 느끼는 향기 특성 차이와도 다소 상관이 있을 것으로 판단된다. 즉, 누른밥의 향기는 쌀밥의 그것과는 다르며, 그 자체

가 독특한 향기를 갖고 있는 바, 이러한 향기 특성에 carbonyl 화합물의 조성이 부분적으로 관여할 수도 있을 것이라고 생각된다.

要 約

炊飯 中의 加熱反應에 의하여 일어나는 주요 쌀成分의 化學的變化 및 挥發性 carbonyl 化合物의 生成 樣相을 쌀밥 및 누른밥으로 나누어 살펴 본 결과는 다음과 같았다.

취반에 의한 加熱反應 결과 總아미노산 및 유리아미노산 중의 몇 가지 아미노산이 감소되었으며 그 감소율은 유리아미노산에서 더 높았고, 환원당 역시 감소되었다. 또한 유자회분에 있어서 구성지방산組成의 경미한 변화, 요오드價의 감소, 지방산價의 증가 등을 주목할 수 있었다. 한편 휘발성 향기성분에서 carbonyl 화합물을 분리하여 GC, GC-MS, TLC 방법에 따라 잠정적으로 8개의 carbonyls을 확인하였고(4개는 완전히 同定함) 이들의 조성을 비교하였다. 전반적으로 쌀밥보다는 누른밥에서 이와 같은 화학적 변화가 심하였고 쌀밥과 누른밥의 주요 휘발성 carbonyl 화합물 조성도 相異하였다. 그리고 이러한 취반과정에서의 변화와 관련되는 加熱反應 mechanism을 아울러 검토하였다.

文 獻

- 農林省食糧研究所：米の品質と貯藏，利用（食糧研究會刊行會，東京），29(1969)
- 南周亨，崔弘植，權泰完：한국식품과학회지，4，183(1972)
- 崔弘植，金成坤，卞裕亮，權泰完：한국식품과학

- 회지, **10**, 52(1978)
4. 김재욱, 이계호, 김동연 : 한국농화학회지, **15**, 179(1972)
 5. 황보정숙, 이관영, 정동호, 이서래 : 한국식품과학회지, **7**, 212(1975)
 6. 崔弘植, 南周亨, 金宅濟, 權泰完 : 한국식품과학회지, **7**, 15(1975)
 7. Obata, Y. and Tanaka, H. : *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 191(1965)
 8. Yasumatsu, K., Moritaka, S. and Wada, S. : *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 478(1966)
 9. 최홍식, 유정희, 조재선, 권태완 : 한국식품과학회지, **9**, 229(1977)
 10. 박성오, 이명환, 이상규 : 서울여자대학논문집, **9**, 153(1980)
 11. 日本食品工業學會 食品分析法編集委員會 編 : 食品分析法(光琳, 東京), 494(1982)
 12. Moore, S., Spackman, D.H. and Stein, W.H. : *Anal. Chem.*, **30**, 1185(1958)
 13. 安明華 : 热處理에 의한 米糖蛋白質의 特性變化에 관한 研究, 淑明女子大學校 大學院 碩士學位論文, 11(1980)
 14. Howe, J.M., Yamamura, Y. and Clark, H.E. : *Cereal Chem.*, **49**, 566(1972)
 15. Metcalfe, L.D., Schmitz, A.A. and Pelka, J. R. : *Anal. Chem.*, **39**, 514(1966)
 16. 金明, 李淑熙, 崔弘植 : 韓國營養食糧學會誌, **13**, 406(1984)
 17. A.O.A.C. : *Associ. of Official Analytical Chemists*, 12th ed., Washington D.C. (1976)
 18. A.A.C.C. : *Cereal Laboratory Methods*, Am. Assoc. of Cereal Chemists, 7th ed., St. Paul (1970)
 19. Linko, Y.Y. and Johnson, J.A. : *Agr. Food Chem.*, **11**, 150(1963)
 20. Salem, S.A. : *J. Sci. Food and Agr.*, **26**, 251 (1975)
 21. 清水康夫, 松任茂樹, 伊東保之, 岡田郁之助 : 日本農藝化學會誌, **43**, 217(1969)
 22. 藤巻正生, 倉田忠南 : 化學と生物, **9**, 85(1971)
 23. Reynolds, T.M. : *Food Technol. in Australia*, Nov., 610(1970)
 24. 金田尚志 : 化學と生物, **10**, 250(1972)
 25. Hodge, J.E. : *J. Agr. Chem.*, **1**, 928(1953)
 26. Mookerjee, B.D., Deck, R.E. and Chang, S. S. : *J. Agr. Food Chem.*, **13**, 131(1965)
 27. Hurrel, R. F. : Maillard reaction in flavour, In "Food Flavours"(Morton I.D. and MacLeod, A.J. ed.), Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam 399(1982)