J. KOREAN SOC. FOOD NUTR.
17 (3) 220~225

쌀 및 쌀가루의 저장중 품질 변화에 대한 Kinetics

김병삼 · 박노현 · 신동화*

한국식품개발연구원, *전북대학교 식품가공학과

Kinetics for Quality Changes of Rice and Rice flour during Storage

Byeong-Sam Kim, Noh-Hyun Park and Dong-Hwa Shin*

Korea Food Research Institute

Dept. of Food Sciene and Technology, Chonbuk National University, Chonju, Korea

Abstract

Rice and rice flour were stored at 13℃, 23℃ and 38℃ for 6 months and quality indicator, according to the correlation between physicochemical properties and sensory scores, was monitored. Fat acidity was the most effective indicator for quality changes during storage and its increasing rate showed 1st-order reaction kinetics. The Arrhenius activation energies were 50, 953 KJ/Kmol in rice and 59, 750 KJ/Kmol in rice flour. On the basis of relation between the acceptable sensory score(3.0) and fat acidity, shelf-life of rice and rice flour were 378 and 358 days at 13℃ and 163 and 145 days at 23℃, respectively.

서 론

쌀은 우리 국민의 식생활에 크게 영향을 미치는 주식량으로써 그동안 정부의 계속적인 증산 대책과 품종 개량에 의해 현재는 삼강, 칠성 등 새로운 다수확 품종이 많이 출현하기도 하였다.

그러나, 다수확 품종으로 육성된 통일(IR 667 계통)이 1971년부터 새로운 장려 품종으로 등장되어 쌀 생산에 혁신을 가져오기는 하였지만 통일미는 미질의 특질로서 취반 후 끈기가 없다는 점 등 단점이 노출되어 이들 품종의 쌀에 대한 식미를 개선시키고 아울러 효율적으로 활용하기 위한 기초연구가 '70년대 이후 활발히 진행되어져 왔다. 전보[1]에서는 다수확계 품종인 칠성미를 쌀과 쌀가루 형태로 저장하면서 저장중 품질의 이화학적 특성 변화를 살펴보았다. 그러나, 쌀을 저장하는 동안 일어나는 품질변화에 대한 Kinetic 측면에서의 연구 결과는 거의 찾아보기 힘든 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 저장중의 품질변화를 동력학적으로 구명함으로써 쌀과 쌀가루의 유통 기한을 비교, 설정하고, 아울러 향후 쌀의 다각적 이용 방안의 일환으로 쌀가루로써의 유통 가능성을 검토해 보고자 하였다.

재료 및 방법

시료

저장에 사용한 쌀은 1986년도에 전라북도 김제군에서 수확된 칠성벼를 9분 도정하여 사용하였으며 이를 60mesh 이하로 분쇄한 것을 쌀가루 시료로 하였다.

시험 방법

지방산도는 A.A.C.C법[2], 최고점도 및 Breakdown은 전보[1]에서와 같은 방법으로 Brabender의 Amylograph 를 이용하여 측정하였다. 또한, 관능검사는 저장중의 쌀 및 쌀가루의 품질을 측정하기 위해 5인의 panel member를 구성하여 수제비에 대해 색택, 조직감, 이미, 이취 여부 등을 5단계 평점법으로 실시하였다. 수제비의 재료는 쌀가루 700 g과 증류

수 500ml를 혼합하여 반죽한 다음 10g 단위로 세절하여 끓는 물에 넣고 15분간 끓여 제조하였고 쌀의 경우도 쌀가루와 동등비교를 위해 쌀가루 형태로 분쇄한 다음 동일하게 제조하여 상온에서 10분간 방치하여 관능검사를 행하였다.

저장 방법

쌀 및 쌀가루를 2kg 단위로 PE film(두께 : 0.08㎜, 투습도 : 10g / ㎡. 24hr, 산소투과도 : 550cc / ㎡ atm. 24hr, KS A 1013 Method)과 PE-Kraft지(두께 : 0.5㎜, 투습도 : 13g / ㎡ 24hr, 산소투과도 : 2800 cc / ㎡ atm 24hr, KS A 1013 Method)에 2중 포장한 다음 외기의 습도 및 해충 등의 피해를 방지하기 위해 대형 데시케이터(φ : 35㎝, H : 30㎝)에 염용액이나 건조제 등의 물질을 전혀 넣지 않고 시료만을 넣어 13℃, 23℃ 및 38℃에서 각각 저장하였다.

결과 및 고찰

쌀 및 쌀가루의 저장 기간에 따른 관능적 품질의 변화는 Table 1과 같다.

Table 1에서 보면 쌀과 쌀가루간에 큰 품질 차이를 인지할 수는 없었으나, 38℃ 저장의 경우는 저장 후 45일경에 상품성을 인정할만한 점수인 3.0을 넘어섰고, 23℃ 및 13℃ 저장의 경우는 6개월 저장 후에도 관능적으로 Acceptable한 상태를 계속 유지하였으며 특히, 13℃에 저장한 경우는 저장 초기와 큰 차이가 없었다. 일반적으로 쌀의 경우 적정 저장 조건은 온도 10~15℃, 상대습도 70~80%이며 특히 저장 온도가 20℃를 넘어서면 호흡 작용이 활발하게 된다. 이 경우 쌀 자체의 호흡작용 뿐 만아니라 쌀에 기생하는 미생물이나 해충의 활동에 의해서도 호흡작용이 증대하게 되고 따라서 쌀의 성분이 소실되어지는 것으로 보고되고 있다[3]. 따라서, 우리나라 같은 경우 쌀의 저장은 이러한 온습도 영역을 고려할 때 4월부터 10월까지 약 7개월간만 주의를 하면 쌀의 품질을 유지하는데 큰 문제점이 없을 것으로 여겨지기 때문에 쌀 및 쌀가루의 저장시 이 기간 중의 온습도 관리에 특히 주의를 하지 않으면 안 될 것으로 여겨진다. 그러나, 본 연구에서는 저장 중 외기 습도에 의한 영향은 크게 배제하였기 때문에 대부분 온도 변화에 따른 저장성의 차이를 나타낸 것으로 여겨지며 특히, 저온 저장구는 최적 저장 온도 영역에 들기 때문에 품질이 잘 유지된 것으로 여겨졌다.

쌀 및 쌀가루 저장중 관능적 품질과 이화학적 특성치와의 상관 관계를 Fig. 1, 2, 3 및 Table 2에 나타내었다. 여기서 보면 관능적 특성과 지방산도, 최고점도, Breakdown 간에는 높은 음의 상관관계를 나타내었다. 특히, 지방산도의 경우는 상관계수가 0.96 이상으로 쌀 및 쌀가루의 품질 측정에 대한 Indicator로써 아주 적절한 것으로 여겨졌다. 쌀 및 쌀가루의 경우 저장중 일어나는 이화학적 변화 중 아밀로그램 특성치의 변화는 시료에 함유된 미량의 지질이나 유리지방산의 변화에 의해 영향을 받기 때문에[4],

Table 1. Panel scores[a] for soup with dough flakes prepared from rice and rice flour during storage

Storage temp. (℃)	Product	Storage period (months)						
		0	1	2	3	4	5	6
13	A	4.6	4.6	4.6	4.5	4.3	4.3	$4.2^{N.S.}$
	B	4.6	4.6	4.5	4.3	4.3	4.2	$4.1^{N.S.}$
23	A	4.6^{a}	4.4^{a}	4.0^{a}	3.7^{ab}	3.5^{b}	3.2^{b}	3.1^{b}
	B	4.6^{a}	4.3^{a}	3.9^{b}	3.7^{b}	3.4^{b}	3.0^{bc}	2.9^{c}
38	A	4.6^{a}	3.2^{b}	2.9^{b}	2.8^{bc}	2.5^{cd}	2.5^{cd}	2.3^{d}
	B	4.6^{a}	3.2^{b}	2.7^{c}	2.6^{c}	2.6^{c}	2.5^{c}	2.3^{c}

a) 5.0 : Excellent, 4.0 : Good, 3.0 : Acceptable, 2.0 : Poor, 1.0 : Very poor

A) Rice B) Rice flour

* Means not followed by the same letter in the same row differ significantly from one another ($p<0.05$)

* N.S. means no significant difference

아밀로그램 특성치중 최고점도나 Breakdown은 지방산도의 변화와 유사한 경향을 나타내고 있으나 표준 오차나 결정계수(r^2)를 비교해 볼 때 지방산도에 비해 지표물질(Indicator)로써는 부적합한 것으로 여겨졌다. 일반적으로 건조한 곡류의 저장시 주된 화학적 변패의 양상은 지질의 자동산화로 여겨지고 있다. 이는 건조한 곡류의 경우 수분활성도가 대부분의 변패 반응이 정지되는 단분자층 이하의 영역에 있을 뿐만 아니라 지질의 자동산화는 불포화지방에 있어 일어나는데 곡류의 알갱이(Grain)에는 포화지방에 비해 불포화 지질의 비율이 높기 때문인 것으로 여겨지고 있다[5].

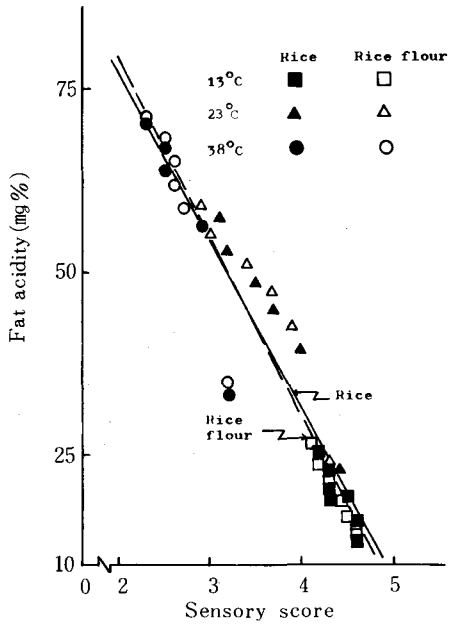

Fig. 1. Correlationship between fat acidity and sensory score during storage.

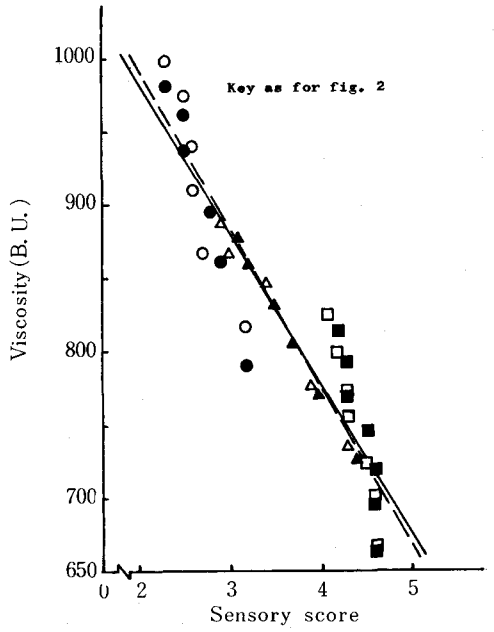

Fig. 2. Correlationship between amylographic maximum viscosity and sensory score during storage.

Table 2. Correlationship between sensory score and quality variables during storage

Quality Variables	Regression equation	Correlation Coefficient(R)	Standard Error($\delta\bar{x}$)
Fat acidity	Y_1[1)]$=-23.5413$ X[3)] $+125.2189$	-0.9629	5.1816
(mg%)	Y_2[2)]$=-24.2127$ X $+127.0844$	-0.9645	5.2058
Maximum viscosity	$Y_1=-103.6239$ X $+1193.778$	-0.9379	30.1271
(B. U.)	$Y_2=-106.9113$ X$+1206.047$	-0.9414	30.0763
Breakdown (B.U.)	$Y_1=-59.1521$ X$+519.3331$	-0.8229	32.1033
	$Y_2=-62.9338$ X $+534.1906$	-0.8343	32.6638

1) Rice, 2) Rice flour, 3) Sensory Score

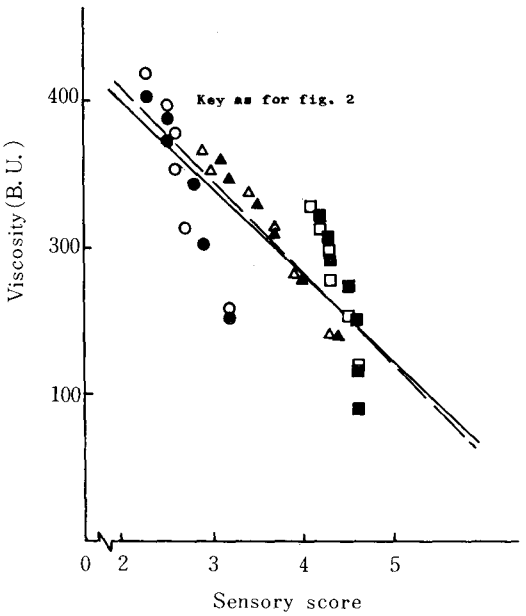

Fig. 3. Correlationship between breakdown and sensory score during storage.

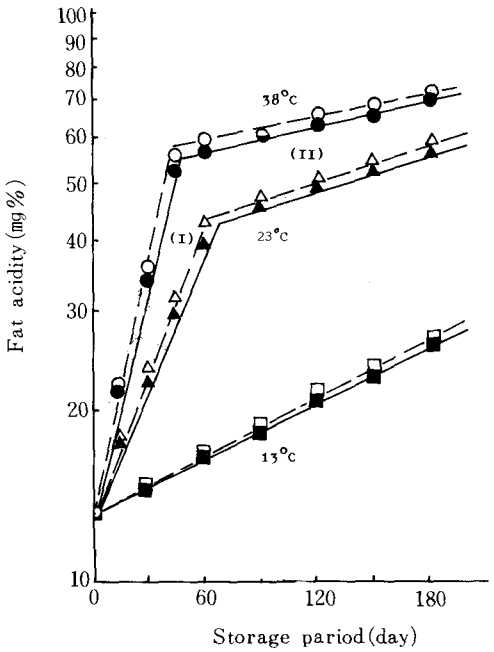

Fig. 4. Semilog plot of fat acidity as a function of storage period (Black : Rice flour)

건조식품의 품질 손실이나 지질의 산패 반응은 일반적으로 일차 반응에 따르며 밀이나 귀리 등 건조곡류의 저장중 지질산화의 중간 물질인 핵사날(hexanal) 등의 생성도 일차 반응에 따른 것으로 보고되고 있다[6]. 그래서, 본 연구에서는 쌀 및 쌀가루의 저장 기간중 지방산도의 변화를 동력학적으로 구명하고자 일차 반응식으로 해석을 시도하였다. 즉,

$$\frac{dx}{dt} = -kx \quad \cdots\cdots(1)$$

t : storage period(day)

k : reaction rate constant(day^{-1})

x : fat acidity(mg%)

에서 식(1)을 변수 분리하고 $[x]_0$, t=0과 $[x]_t$, t=t의 경계 조건을 이용, 적분하여 정리하면 다음과 같다.

$$\log x = \frac{-k}{2.303} \cdot t + \log x_0 \quad \cdots\cdots(2)$$

그러므로, 반대수 그래프지의 종축에 지방산도를 횡축에 저장 기간을 도시하면 Fig. 4와 같은 직선을 얻을 수 있으며 이 직선의 기울기로부터 반응 속도 상수를 얻을 수가 있다. 본 연구에서 저장 중 습도 등 외기 조건은 거의 비슷하였으며 쌀 및 쌀가루의

Table 3. First order reaction rate constants for increase of fat acidity during storage

Temperature (℃)		$K_1 \times 10^4$, day^{-1}	r^2 [1]	$K_2 \times 10^4$, day^{-1}	r^2
13	Rice	6.994	0.964	–	–
	Rice flour	7.384	0.958	–	–
23	Rice	34.074	0.954	5.121	0.997
	Rice flour	36.722	0.987	4.644	0.999
38	Rice	56.287	0.992	3.432	0.998
	Rice flour	59.969	0.989	2.949	0.999

1) Coefficient of determination

저장중 지방산도의 변화를 저온(13℃) 저장의 경우는 단순한 1차 반응으로 해석할 수 있었으나 23℃ 및 38℃ 저장의 경우는 단계적 회귀 분석(stepwise regression)에 의해 검토한 결과 두 개의 서로 다른 속도 상수를 갖는 1차 반응으로 해석할 수 있었다. Hansen(1978)[7], Villota et al.(1980)[8], Gossett et al.(1984)[9] 등은 식품의 가공 및 저장중에 있어서 단계적 회귀 분석법을 이용하여 반응 속도 상수를 구함으로써 반응 메카니즘을 구명하고자 하였다.

Table 3은 지방산도의 변화에 대한 반응 속도상수를 열거한 것으로 '13℃에서는 하나의 속도상수로 표현하였으나 23℃ 저장의 경우는 63일, 38℃의 경우는 47일을 전후하여 두 개의 상이한 속도상수로 표시하였다. 두 구간의 속도상수의 비(k_2/k_1)는 23℃ 저장의 경우 쌀은 0.150, 쌀가루는 0.126이었으며, 38℃ 저장구의 경우 쌀은 0.060, 쌀가루는 0.049로 대부분의 변화가 첫번째 구간에서 일어나는 것으로 여겨졌으며 특히 두 번째 구간에서는 반응 기질의 감소와 함께 분해산물 또는 lipoxygenase 등과 같은 효소의 작용을 억제시키는 물질이 생성되어 반응이 둔화되었을 것으로 생각되었다.

반응속도에 대한 온도의 영향은 온도 계수(Q_{10})와 Arrhenius식으로 해석할 수 있다. 즉,

$$\log Q_{10}=\frac{(0.552)(E_a)}{(T)(T+10)} \quad \cdots\cdots(3)$$

또는,

$$\log Q_{10}=\frac{10}{n}\log Q_n \quad \cdots\cdots(4)$$

n : temperature range

Arrhenius 식은

$$K=A\cdot e^{-Ea/RT}$$

A : frequency factor

E_a : activation energy, KJ / Kmol

R : gas constant, 8.314KJ / Kmol · K

T : absolute temperature, K

이다.

Arrhenius식을 이용한 저장온도와 반응속도상수와의 관계를 도시하면 Fig. 7과 같으며 직선의 기울기로부터 구한 활성화 에너지 및 Q_{10}은 Table 4와 같다. 일반적으로 지질의 자동산화나 가수분해에 대한 활성화 에너지는 41,800~104,000KJ / Kmol로써[10] 대체로 잘 일치하는 것 같았다. 그러나, 구간 2의 경우는 음의 활성화 에너지를 나타내었는데 Hustard et al(1973)[11], Laing et al(1978)[12] 등이 효소 반응의 경우 언급한 것으로써 흔히 반응 최적 온도를 전후해서 볼 수 있는 현상으로 이는 양 구간간의 반응 메카니즘에 있어서의 변화 내지는 다른 부반

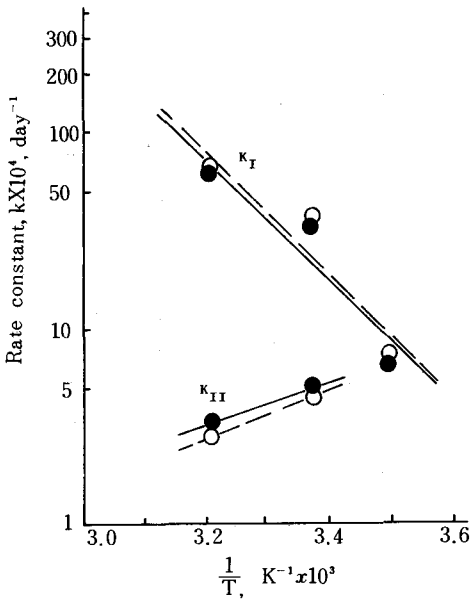

Fig. 5. Arrhenius plot of rate constant versus reciprocal absolute temperature
(Black : Rice, White : Rice flour)

Table 4. Activation energy and Q_{10} for increase of fat acidity during storage

Sample	for Rate Constant	Activation energy Ea, 10^{-4} KJ / K mol	r^2	Q_{10} 13-23℃	Q_{10} 23-38℃
Rice	K_1	5.953	0.991	4.87(2.33)*	1.39(1.68)*
	K_2	−2.0437	0.982		
Rice flour	K_1	5.975	0.994	4.97(2.34)*	1.38(1.68)*
	K_2	−2.318	0.987		

* Determined by equation (3) theoretically

Table 5. Shelf-life of rice and rice flour that predicted from the relations among fat acidity, sensory score and storage period

Storage temperature	Storage state	Predicted shelf-life(day)
13℃	Rice	378
	Rice flour	358
23℃	Rice	163
	Rice flour	145
38℃	Rice	47
	Rice flour	43

응에 따른 반응의 다변화 등으로 해석되어지고 있다.

위에서 구한 Sensory Score와 상관관계가 가장 큰 품질 변수인 지방산도를 품질지표로 결정하고 Sensory Score가 3.0에 도달했을 때를 편의상 품질 수명(shelf-life)으로 결정하고자 하였다. 쌀의 경우 Table 2에서 Sensory Score와 지방산도와의 관계식 $Y=-23.5413x+125.2189$로부터 관능검사 점수가 3.0일 때의 지방산도 값을 구하면 $Y_{3.0}=54.595$mg% (fat acidity)을 얻게 된다. 다음에 Fig. 4에서 구한 저장 기간(x)과 지방산도(Y)와의 관계식 $\log Y_{38℃}=0.01296x+1.12929$로부터 shelf-life는 47일을 얻게 된다. 동일한 방법으로 쌀가루의 경우는 45일을 얻게 되고 38℃에서 구한 값을 반응속도상수 및 Q_{10} 등을 적용해 13℃와 23℃ 저장구에 적용시키게 되면 Table 5와 같다. 이들 값은 Table 1의 경우와 대체로 잘 일치하나 23℃ 저장구의 경우 약간 차이를 보이는데 이는 저장중 온습도 변화에 기인한 것으로 여겨졌다. 그러므로, 쌀 및 쌀가루를 저장할 때 초기 품질 변화는 지방산도를 지표물질로 해서 간이적으로 측정해도 좋을 것으로 여겨졌다.

요 약

쌀 및 쌀가루의 저장중 품질 변화를 신속하게 예측하기 위해 품질 측정을 위한 유효 지표 물질을 설정하고, 그 변화를 동력학적으로 구명함으로써 shelf-life를 Kinetic 측면에서 구하고자 하였다. 저장중 관능적 품질과 가장 관계가 큰 이화학적 지표는 지방산도이었으며 이는 저장 기간에 따라 1차 반응에 따라 변화하였다. 저장중 쌀 및 쌀가루의 지방산도 변화에 대한 활성화 에너지는 쌀의 경우 50.953KJ/Kmol, 쌀가루는 59,750KJ/Kmol이었고 쌀 및 쌀가루의 반응속도 상수와 Q_{10} 등을 이용해 관능검사(3.0)와의 관계로부터 이들의 품질 수명을 추정해 보면 13℃에 저장한 경우는 각각 378일, 358일, 23℃에 저장한 경우는 163일과 145일까지 관능적으로 상품성을 유지할 수 있는 것으로 나타났다.

문 헌

1. 김병삼, 박노현, 조길석, 강통삼, 신동화 : 쌀 및 쌀가루 저장중 품질 안정성의 비교, 한국식품과학회지, **20**, (1988)
2. A.A.C.C. : Cereal Laboratory Methods, 7th ed., 19(1962)
3. 花土恭一 : 米の貯藏案件と品質保持, 食品工業, **6下**, 49(1981)
4. Perez, C.M. and Juliano, B.O. : Texture changes and storage of rice, J. Texture Studies, **12**, 321 (1981)
5. Labuza. T.P. : Shelf-life dating of foods, Food and Nutrition Press Inc., Westport, Connecticut, P.108(1982)
6. Fritsch, C.W. and Gale, J.A. : Hexanal as a measure of oxidative deterioration in low fat foods, *J.Am.Oil Chemists Soc.* **54**, 225(1977)
7. Hansen, J.R. : Degradation and hydration kinetics of soybean protein *J. Agric. Food Chem.* **26**, 297(1980)
8. Villota, R., Saguy, I. and Karel, M. : An equation correlating shelf-life of dehydrated vegetable products with storage conditions, *J. Food Sci.*, **45**, 398(1980)
9. Gossett, P.W., Rizvi, S.S.H. and Baker, R.C. : Quantative analysis of gelatin in egg protein systems, *Food Technol.*, **5**, 67(1984)
10. Saguy, I. and Karel, M : Modeling of quality deteration during food processing and storage, *Food Technol.*, **34**, 78(1980)
11. Hustrad, G.O., Richardson, T. and Olson, N. F. : In "Enzymes in food processing"(ed. Reed, G.), Academic Press, New York, San Francisco, London, P. 32(1973)
12. Laing, B.M., D.L. Schlueter and Labuza, T. P. : Degradition kinetics of ascorbic acid at high temperature and water activity, *J. Food Sci.* **43**, 1440(1978)

(Received July 18, 1988)