

백미 변온 저장중 과당의 변화

정연화 · 강문선 · 김무남 · 전순실*†

부산여자대학교 식품영양학과

*순천대학교 식품영양학과

Kinetic Studies on the Changes of Fructose from the Rice Stored at Fluctuating Temperature Conditions

Yeon-Hwa Jung, Moon-Sun Kang, Mu-Nam Kim and Soon-Sil Chun*†

Dept. of Food and Nutrition, Pusan Women's University, Pusan 607-082, Korea

*Dept. of Food and Nutrition, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

Abstract

Kinetic studies were performed to investigate free-fructose content change in rice during storage. The rice was stored at various water activities (0.44, 0.52, 0.65 and 0.75) and at fluctuating temperature (30/50°C) over period of 22 weeks. At early stage of storage free-fructose content increased by zero-order reaction, whereas at later stage, it decreased by first-order reaction. The reaction rates were positively related to water activity and/or temperature during storage. Activation energies calculated at a range of a_w 0.44~0.75 were found to be 10.76~19.56 kcal/mole and 4.53~8.40 kcal/mole, for the period of increase and decrease in the free-fructose contents, respectively. The shelf-life assessed at 25°C was found to be 252 (a_w 0.44), 212 (a_w 0.52), 193 (a_w 0.65) and 162 (a_w 0.75) days.

Key words : kinetic studies, fructose, water activity, fluctuating temperature

서 론

우리나라 국민이 주식으로 가장 많이 소비하고 있는 쌀의 성분 분석에 관한 연구는 비교적 많이 이루어져 있으며¹⁻⁴⁾, 저장 실험으로는 습도, 용기에 따른 성분함량에 관한 보고^{5,6)} 등이 있다. 곡류전분은 가공, 저장, 조리중 여러 변화를 받게 되는데 이러한 변화는 그 식품의 품질과 shelf-life에 영향을 주며, 이때 당은 전분의 품질 변화에 영향을 미칠 뿐만 아니라⁷⁻⁹⁾ 곡류의 맛이나 향에도 중요한 역할을 하고 있다.

감자의 주요당인 포도당, 과당, 서당은 탄수화물의 형성, 분해의 유전적, 생화학적 기구에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다^{10,11)}. 한편, 수분은 식품의 형태, 맛, 구조에 큰 영향을 미치며, 수분함량은 식품의 가공, 저장, 운송 중의 품질 변화에 매우 중요한 역할

을 한다. 이때, 식품에 함유된 전체 수분함량 보다는 평형상대습도나 수분활성이 식품, 특히 건조 식품의 품질 변화나 저장 안정성에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{12,13)}. 따라서 본보에서는 수분활성과 온도변화에 따라 유통과정에서의 품질저하를 알아 보기 위하여 HPLC를 이용하여 수분활성과 온도를 달리하여 저장한 쌀의 과당 변화를 반응속도론적으로 분석하였다. 이로부터 최적 저장조건을 찾는 동시에 정온저장에서 얻어진 자료를 변온 저장에 이용할 수 있는지 검토하였다.

재료 및 방법

재료

Akkibare를 백미로 도정하여 포화염 (K_2CO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $NaNO_3$, $NaCl$) 용액으로 수분활성을 0.44, 0.52, 0.65 및 0.75로 조절한 후, 30, 40 및 50°C에 저장

† To whom all correspondence should be addressed

하여 정온 저장용으로 사용하였고, 30°C와 50°C에 각각 1주일씩 주기적으로 바꾸어 가면서 저장한 것을 변온 저장용 시료로 하였다. 쌀의 등온흡착곡선으로부터 구한 단분자층의 수분함량은 7.36%였다.

실험방법

- 1) 수분함량 : 상압가열건조법으로 측정하였다.
- 2) 수분활성 : Dew point hygrometer (YSI)로 측정.
- 3) 유리당정량 : Conrad와 Palmer¹⁴⁾의 HPLC법을 다소 수정하여 정량하였다⁷⁾.

결과 및 고찰

정온 저장중 과당의 변화

속도함수

곡류를 장기 저장할 경우 환원당과 총당의 함량이 상대습도와 온도에 따라 크게 영향을 받고 있으며¹⁵⁻¹⁷⁾, 같은 조건하에서 측정된 서당은 저장기간이 지남에 따라 계속 감소하는 반면⁷⁾, 환원당의 대부분을 차지하는 포도당, 과당은 저장초기에 증가하다가 감소하는 경향을 보인다^{8,15,16)}. 쌀의 품질저하 요인중의 하나인 유리당의 감소상태를 유추하기 위한 방법으로서 과당의 변화를 측정하여 각 저장 온도때의 결과를 반응속도론적으로 고찰하였다. 본 실험에서는 회귀계수(γ)를 비교

하여 식품의 성분변화를 살펴 본 바 초기에는 0차 반응으로 증가하다가 일정시간 후에는 전보⁸⁾와 같이 1차 반응으로 감소하였다. 쌀 저장중 과당의 온도 및 수분활성에 따른 변화를 Fig. 1~4에, 또 각각의 속도함수는 Table 1에 나타내었다. Fig. 1 및 Table 1에서 알 수 있는 바와같이 과당은 저장초기에 증가하다가 일정시간 이후 감소하는 경향을 보였고, 저장온도와 수분활성이

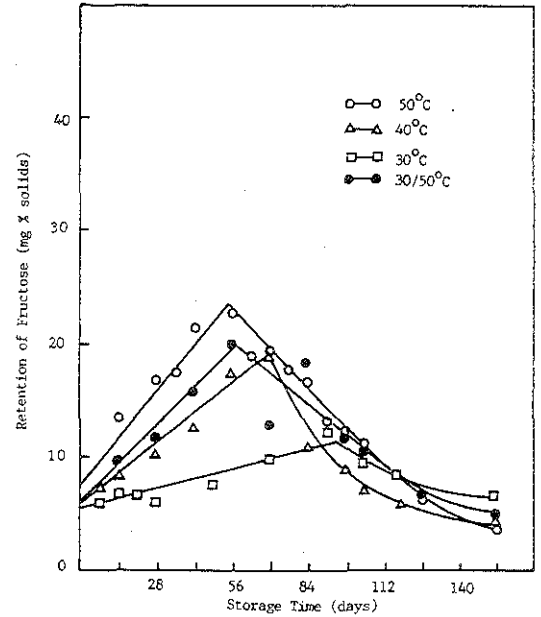


Fig. 2. Retention of fructose in rice at aw 0.52.

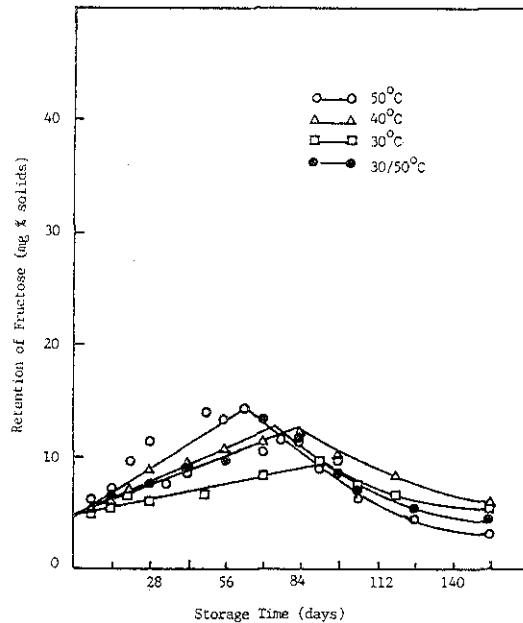


Fig. 1. Retention of fructose in rice at aw 0.44.

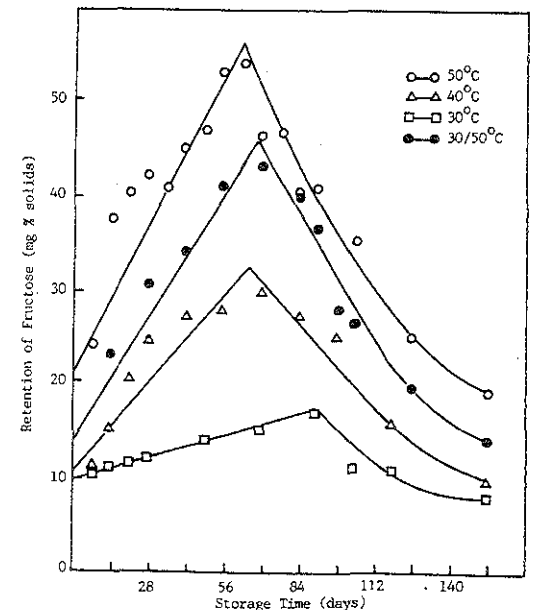


Fig. 3. Retention of fructose in rice at aw 0.65.

증가함에 따라 속도합수가 증가하였다. 또한 30/50°C의 변온저장용은 이의 중간온도인 40°C 보다 높고 50°C보다 낮게 나타났다. 이는 전보⁶⁾의 포도당 변화와

유사한 경향을 보였다. 이로 미루어 보아 쌀 저장중 초기의 포도당과 과당의 증가는 서당이 포도당과 과당으로 분해되기 때문이며, 이후 감소는 amino-carbonyl반응에 의한 갈변반응에 대부분의 포도당, 과당이 이용되기 때문이라 생각된다.

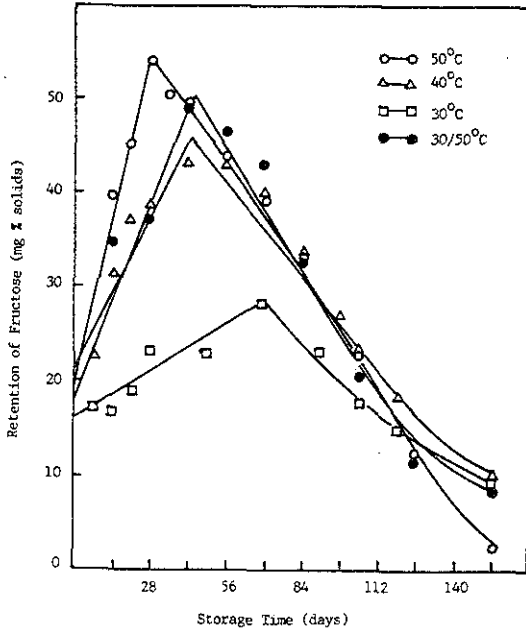


Fig. 4. Retention of fructose in rice at a_w 0.75.

Table 1. Linear regression analysis for fructose increase and decrease

a_w	Temp.(°C)	Increase		Decrease	
		K**	r ²	K***	r ²
0.44	30	0.4824	0.9232	0.6862	0.9554
	40	0.9550	0.9390	0.9575	0.6654
	50	1.4558	0.7677	1.6334	0.9369
	Fluc. temp.*	1.1429	0.9235	1.1715	0.9450
0.52	30	0.6105	0.8449	0.8592	0.9343
	40	1.8983	0.9806	1.1195	0.7822
	50	2.9146	0.9504	1.8594	0.9641
	Fluc. temp.*	2.3964	0.9900	1.3803	0.8490
0.65	30	0.7452	0.9873	0.9762	0.8601
	40	2.9005	0.8609	1.3698	0.9596
	50	5.5364	0.7798	1.9940	0.9528
	Fluc. temp.*	4.5653	0.9258	1.5657	0.9841
0.75	30	1.7976	0.8880	1.3212	0.9912
	40	5.9384	0.9275	1.3747	0.9614
	50	12.2404	0.9885	2.1141	0.7083
	Fluc. temp.*	7.3179	0.9095	1.6828	0.9648

* 30-50°C, 7 days alternating periods

** K(mg/100g. solids. day) × 10

*** K(day⁻¹) × 10²

활성화에너지와 Q₁₀값

일반적으로 화학반응의 온도의 조성은 Arrhenius식으로 잘 표현된다.

$$K = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

K : rate constant

K₀ : the absolute rate constant

E_a : activation energy

R : gas constant (1.986cal/mole°K)

T : absolute temperature (°K)

각 수분활성에 따른 과당의 변화에 대한 Arrhenius plot을 Fig. 5, 6에, 또 이 식으로부터 구한 활성화에너지와 Q₁₀치를 Table 2에 각각 나타내었다. 과당의 증가의 경우 E_a는 수분활성이 증가할수록 높아졌고, 감소시는 수분활성에 따라 E_a가 감소하였다. 전보⁷⁾와 비교해 보면 포도당이 당보다 반응이 더 쉽게 일어남을 알 수 있다. 한편, 온도에 대한 반응의 민감성은 Q₁₀값으로서도 표현할 수 있다. Q₁₀값과 활성화 에너지 사이의 관계는

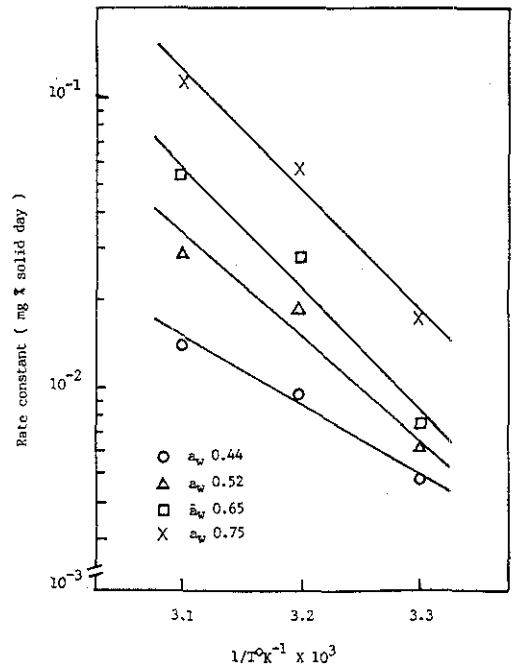


Fig. 5. Arrhenius plot of rate constants for fructose increase in rice vs. reciprocal absolute temperature.

$$\log Q_{10} = \frac{2.186 \times E_a}{T(T+10)} \quad (2)$$

로 나타내어 지고, 본 실험에서는 변온 저장의 중간 온도인 40°C를 기준으로 35°C 및 45°C에서의 값으로 계산하였다. 과당은 증가시 1.74~2.74였고, 감소시는 1.26~1.54의 범위였으며, 포도당은 증가시 1.70~2.34, 감소시는 1.21~1.30으로서 포도당이 과당보다 감소속도가 더 컸으며, 이는 포도당이 과당보다 더 민감한 반응을 나타낸다고 생각된다.

일반적으로 숙성한 과일의 g/f는 0.87이다¹⁸⁾. 본 실험에 사용한 아끼바레 저장중 유리당 감소의 경우 잔존한 포도당과 과당의 상대적 양을 비교해 본 결과 aw0.44의

경우 0.98, aw0.52는 0.89, aw0.65는 0.91, aw0.75는 0.84로서 평균 g/f는 0.91로 나타났다.

Terra 등¹⁹⁾에 따르면 서당이 sucrose synthetase의 작용으로 분해되면 fructose와 UDP-glucose가 형성되어 포도당의 상대적 양이 과당에 비해 작아지기 때문이라고 보고했다.

Shelf-life

식품에 따라 shelf-life (θ_s)를 결정하는 품질요인이 다르기 때문에 그 각각의 θ_s 는 달라지게 되는바, 본 실험에서는 외관상 갈변이 일어나 품질적 가치가 없어졌다고 판단될 때의 과당 잔존량이 약 40%였고, 과당이 최고로 증가했을 때의 양에 대한 저장 개시(0 day)때의 양의 비가 각 수분활성과 온도에 따라 평균 38%였으므로 백미의 θ_s 는 과당량이 40% 잔존할 때까지의 시간으로 표시 하였다.

각 온도 및 수분활성에 따른 θ_s 를 Table 3에 나타내었다. 수분활성과 저장온도가 높아짐에 따라 θ_s 는 짧아졌으며 이들 θ_s 를 온도에 따라 도식하여 Fig. 7에 표시 하였으며 이 그림으로부터 구한 상온(25°C)에서의 θ_s 를 Table 4에 나타내었다.

전보^{7,8)}에서 서당은 상온에서의 θ_s 가 300, 221, 110, 63일이었고, 포도당은 163, 152, 119, 112일, Kim 등²⁰⁾

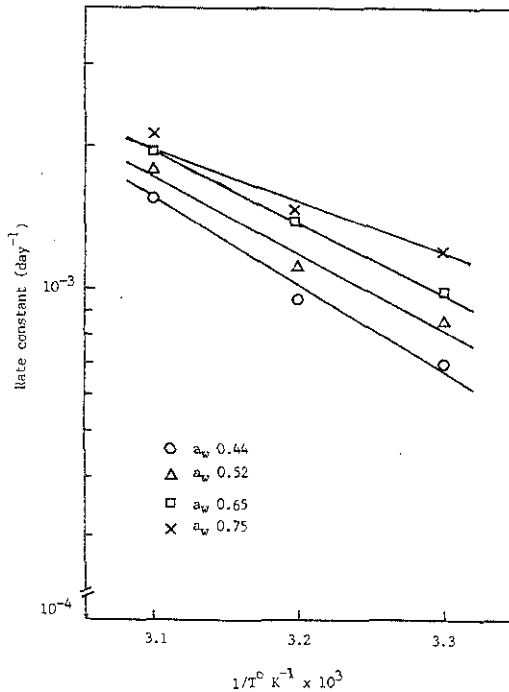


Fig. 6. Arrhenius plot of rate constants for fructose decrease in rice vs reciprocal absolute temperature.

Table 2. Activation energies for fructose increase and decrease in rice

aw	Increase			Decrease		
	Ea*	Q10**	r ²	Ea*	Q10**	r ²
0.44	10.76	1.74	0.9863	8.40	1.54	0.9772
0.52	15.26	2.19	0.9451	7.48	1.47	0.9613
0.65	19.56	2.74	0.9666	6.94	1.43	0.9977
0.75	18.69	2.62	0.9850	4.53	1.26	0.7982

*Ea : Ea(kcal/mole)

** Q10 : calculated for T1=35°C, T2=45°C

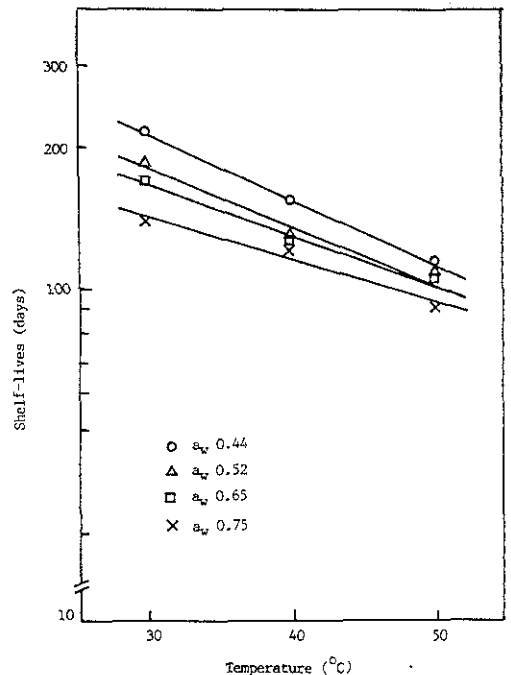


Fig. 7. Shelf-life vs temperature for fructose decrease.

의 밀양 23호의 lysine감소 실험에서는 107, 99, 80, 67 일로서 본 실험에서는 이들보다 6%가 길게 나타났다.

변온 저장중 과당의 변화

대부분의 식품은 일정한 온도에서 유지되는 경우가 거의 없으며, 가공·저장·유통중에 온도변동이 일어나 품질저하의 양상이나 그 속도에 영향을 미치게 된다.

식품의 영양손실에 있어서 주기적인 온도변동의 영향에 대하여는 Hicks²¹⁾에 의해 처음 연구되었으며, 그 후 Schwimmer 등²²⁾, Power 등²³⁾ 및 Wu 등^{24,25)}에 의해 연구되었으나 Labuza²⁶⁾는 이들 연구가 전술한 몇가지 제한성에 기인한 오차가 있음을 알고 0차나 1차반응에 모두 적용시킬수 있는 식을 제안하였다.

Square wave형 온도 변화에 따른 품질열화 반응에서의 그 반응속도는

$$\frac{\Delta(\ln A/A_0)_{\text{square}}}{\Delta(\ln A/A_0)_{\text{const.}}} = \Gamma_{\text{square}} = \frac{1}{2} \times \left[Q_{10}^{ao/10} \left(\frac{T_m+10}{T_m+ao} \right) + Q_{10}^{-ao/10} \left(\frac{T_m+10}{T_m-10} \right) \right]$$

Table 3. Shelf-lives for fructose at various conditions of temperature

aw	Temp.(°C)	θ*(days)
0.44	30	218
	40	156
	50	118
	fluc.temp.	142
0.52	30	190
	40	134
	50	111
	fluc.temp.	120
0.65	30	173
	40	129
	50	105
	fluc.temp.	118
0.75	30	141
	40	125
	50	92
	fluc.temp.	108

*θs : Time to reach 40% retention of fructose in days

Table 4. The shelf-lives at 25° C predicted from accelerated shelf-life tests

aw	θ(days)
0.44	252
0.52	212
0.65	193
0.75	162

$\Delta(\ln A/A_0)_{\text{square}}$: change in quantity at fluctuating temperature

$\Delta(\ln A/A_0)_{\text{const.}}$: change in quantity at constant temperature

ao : amplitude of temperature

로 표시된다. 이때 일정시간 θ후의 과당 잔존량은

$$A = A_0 e^{-\left(\frac{1}{2} K_{T_m} \cdot t_f\right)} \cdot \Gamma_{\text{square}} \tag{4}$$

A : fructose decrease in given time

K_{T_m} : rate constant at mean temperature

A_0 : fructose decrease at zero time

로 나타나며, 이 경우 변온저장에 있어서의 그 온도 변화의 중간온도보다 어느 정도 높은 온도에서 정온저장한 것과 같은 결과를 보이는데, 이때의 온도차를 유효온도차라 하며 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta T_{\text{effec.}} = 1 \cdot \ln \Gamma_{\text{square}} \tag{5}$$

b : $\ln Q_{10}/10$

$\Delta T_{\text{effec.}}$: effective increase in temperature above T_m

그러므로 변온저장을 정온저장으로 가정 하였을 때의 예상온도(predicted mean temperature)는

$$T_{\text{predicted}} = T_m \cdot \Delta T_{\text{effec.}} \tag{6}$$

가 되며 또한 $T_{\text{predicted}}$ 에서 정온 저장 하였다고 가정 하였을 때의 과당 손실속도 함수는

$$K_{\text{predicted}} = K_T \cdot \Gamma_{\text{square}} \tag{7}$$

로 표시된다.

따라서 본 실험에서는 이상의 식들을 이용하여 정온 저장시의 자료로부터 구한 변온저장에서의 예측치와 실측치를 비교한 결과를 Table 5에 나타내었다.

과당 증가시 실측치와 예측치 사이에는 수분활성에 따라 0.49~2.52의 차이를 보였으며, 감소시에는 1.03~2.02의 차이를 보였다. 과당 증가시 aw0.75에서 예측치가 높게 나타났으며 감소시에는 aw에 관계없이 모두 실측치가 높게 나타났다. 전보의 포도당 증가시 0.44에서 예측치가 높게 나타나는 반면, 감소의 경우 실측치가 모두 높게 나타났다. Labuza 등²⁷⁾의 Egg Noodles 실험과 Chun 등²⁸⁾의 건조말뚝치 실험에서는 수분활성에 관계없이 실측치가 높게 나타났으며, Kim 등²⁹⁾의 밀양 23호 실험에서는 예측치가 높게 나타나는 등 실측치와 예측치 사이에 다소의 차이가 있었다.

Table 6에 변온저장에 있어서의 반응속도함수와 그

Table 5. Comparison of effective temperature for fructose increase and decrease in rice subjected to square wave temperature fluctuations

aw	Increase				Decrease			
	Predicted DT _{effec.}	Actual DT _{effec.}	Predicted T _{effec.}	Actual T _{effec.}	Predicted DT _{effec.}	Actual DT _{effec.}	Predicted T _{effec.}	Actual T _{effec.}
0.44	2.48	4.68	42.48	44.68	1.90	2.93	41.90	42.93
0.52	3.46	5.86	43.46	45.86	1.67	3.16	41.67	43.16
0.65	4.29	6.81	44.29	46.81	1.54	3.23	41.54	43.23
0.75	4.13	3.64	44.13	43.64	0.89	2.91	40.89	42.91

Table 6. Comparison of rate constants for fructose increase and decrease in rice subjected to square wave temperature fluctuations

aw	Increase		Decrease			
	K _{predicted}	K _{actual}	K _{predicted}	K _{actual}	Predicted θ	Actual θ
0.44	0.10954	0.11429	0.010394	0.011715	158	142
0.52	0.24902	0.23964	0.011941	0.013803	144	120
0.65	0.44689	0.45653	0.014472	0.015657	130	118
0.75	0.88428	0.73179	0.014033	0.016828	130	108

로부터 구한 θ 를 실측치와 비교하여 표시하였다. 과당증가시 aw 0.52, 0.75에서 예측치가 높았고, 감소시에는 모두 예측치가 높았다.

이상의 결과로부터 변온저장에서의 과당 변화 정도는 예측치와 실측치 사이에 다소의 차이를 보이긴 하였으나 정온저장에서 얻어진 자료로부터 변온저장에서의 품질요인의 변화를 효율적으로 예측할 수 있다고 판단된다.

요 약

변온 조건하에서 백미를 저장했을때 수분활성에 따른 과당의 변화를 고찰한 결과를 요약하면 다음과 같다. 과당은 저장 초기에 0차반응으로 증가하다가 일정 시간 이후 1차반응으로 감소하였다. 반응속도는 수분활성과 저장온도가 높을수록 빨랐고, 각 수분활성에서의 활성화에너지는 과당 증가시 10.76~19.56, 감소시는 4.53~8.40kcal/mole이었다. 그리고 Q₁₀값은 증가시 1.74~2.74, 감소시는 1.26~1.54였다. Accelerated shelf-life test로부터 구한 25°C에서의 shelf-life는 수분활성(0.44, 0.52, 0.65, 0.75)에 따라 252, 212, 193, 162일의 범위였으며, 온도와 수분활성이 증가함에 따라 단축되었다. 변온조건에서의 실측치와 예측치를 비교한 결과 유효 온도차는 과당 증가시 0.49~2.52, 감소시는 1.03~2.02의 차이를 보였다.

문 헌

1. Kim, S. K. and Choi, H. S. : Radical distribution of Ca, P, Fe, vitamin B₁, B₂ in the degermed brown rice kernel. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **11**(2), 112 (1979)
2. Yang, J. S., Lee, S. R. and Rho, C. S. : Mercury and cadmium concentration of brown rice produced in Korea. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **11**(3), 176 (1979)
3. Kim, E. S., Im, K. J., Park, H. and Chun, S. K. : Studies on the amino acid composition of Korean Foods. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**(4), 371 (1978)
4. Kim, S. K., Hahn, T. R., Lee, Y. H. and D' Appolonia, B. L. : Physicochemical properties of Tongil and Paldal rice starch. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**(2), 157 (1978)
5. Kim, H. S. and Choi, Y. R. : Studies on the preservation of Korean rice by γ -irradiation. *J. Korean Assoc. Food Sci.*, **1**(1), 51 (1969)
6. Hwangbo, J. S. and Lee, S. R. : Changes in eating quality and lipid components of Tongil rice variety in storage. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **8**(2), 74 (1976)
7. Kim, M. N., Jung, Y. H. and Chun, S. S. : Changes of sucrose in rice stored under fluctuating temperature as a function of water activity. *Bulletin of Pusan women's Uni.*, **24**, 399 (1987)
8. Jung, Y. H., Chun, S. S. and Kim, M. N. : Kinetic studies on the changes of glucose from the rice stored at various water activities and fluctuating temperature conditions. *Bulletin of Pusan women's Uni.*, **34**, 403 (1992)

9. Tafel, K., Holio, J., Szejtli, J., Laszlo, E. and Toth, M. : Paste formation in starch. IV. Effect of dehydrating agents and grain size on the paste forming properties of potato starch. *Nahrung*, **3**, 1051 (1959)
10. Sowokins, J. R. : Relationships of harvest sucrose content to processing maturity and storage life of potatoes. *Am. Potato J.*, **55**, 333 (1978)
11. Hayashi, T. and Aoki, S. : Effect of irradiation on the sucrose accumulation in potatoes. *J. Agr. Food Chem.*, **33**, 1 (1985)
12. Labuza, T. P. : Properties of water as related to the keeping quality of foods. Proc. 3rd Int. Cong. Food Sci. and Tech. SOS/70, 618 (1971)
13. Rockland, L. B. : Water activity and storage stability. *Food Technol.*, **23**, 1241 (1969)
14. Edward, C. C. and Palmer, J. K. : Rapid analysis of carbohydrates by HPLC. *Food Technol.*, **30** (10), 84 (1976)
15. Noh, H. W., Do, J. H., Kim, S. D. and Oh, H. I. : Effect of relative humidities on the white ginseng during storage. II. On the changes of saponins and sugars. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **15** (1), 32 (1983)
16. Saio, K., Nikkun, I., Ando, Y., Otsuru, M., Terauchi, Y. and Kito, M. : Soybean quality changes during model storage studies. *Cereal Chem.*, **57** (2), 77 (1980)
17. Hayashi, T. and Kawashima, K. : Accumulation of sucrose in γ -irradiated sweet potato roots. *J. Food Sci.*, **47** (6), 2011 (1982)
18. Spies, R. D. and Hoseney, R. S. : Effect of sugar on starch gelatinization. *Cereal Chem.*, **59** (2), 128 (1982)
19. Terra, N. N., Garcia, E. and Lajoio, F. M. : Starch-sugar transformation during banana ripening : The behavior of UDP-glucosepyrophosphorylase, sucrose synthetase and invertase. *J. Food Sci.*, **48**, 1097 (1983)
20. Kim, M. N., Kang, M. S. and Chun, S. S. : Available lysine loss in rice stored under fluctuation temperature as a function of water activity. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **13** (2), 181 (1984)
21. Hicks, E. W. : Note on the estimation of the effect of diurnal temperature fluctuation on reaction rates in stored food stuff and other materials. *J. Counc. Sci. Ind. Research, Australia*, **17**, 111 (1944)
22. Schwimmer, S., Ingraham, L. L. and Hughes, H. W. : Temperature tolerance for frozen food processing. Effective temperature in thermally fluctuating systems. *Ind. Eng. Chem.*, **27** (6), 1149 (1955)
23. Powers, J. J., Lukaszewica, W., Wheeler, R. and Dorusetter, T. P. : Chemical and microbial activity ratio under square-wave sinusoidal temperature fluctuation. *J. Food Sci.*, **30**, 520 (1965)
24. Wu, A. C. M., Eitenmiller, R. R. and Powers, J. J. : Effect of fluctuating temperature on the stability and activity of invertase. *J. Food Sci.*, **39**, 1179 (1974)
25. Wu, A. C. M., Eitenmiller, R. R. and Powers, J. J. : Response of chymotrypsin and lysozyme under fluctuating temperature treatments. *J. Food Sci.*, **40**, 840 (1975)
26. Labuza, T. P. : A theoretical comparison of loss in foods under fluctuating temperature sequences. *J. Food Sci.*, **44**, 1152 (1979)
27. Labuza, T. P., Bohnsak, K. and Kim, M. N. : Kinetics of protein quality change on egg noodles stored under constant and fluctuating temperatures. *Cereal Chem.*, **59** (2), 142 (1982)
28. Chun, S. S., Kim, M. N. and Lee, K. H. : Non-enzymatic browning reacting of the dried file fish. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, **11** (3), 21 (1982)

(1993년 8월 3일 접수)