

반고형 이유식의 개발을 위한 변형 쌀가루 제조 및 이화학적 특성 II - 초산 처리 쌀가루 -

최정선 · 손경희* · 윤 선*

한국식품개발연구원 산업화 연구부, *연세대 식품영양학과
(1997년 10월 20일 접수)

Physicochemical Properties of Modified Rice Powder for Rice-Based Infant Foods II - Acetylated rice powder -

Jung-Sun Choi, Kyung-Hee Sohn* and Sun Yoon*

Korea Food Research Institute

**Department of Food and Nutrition, Yonsei University*

(Received October 20, 1997)

Abstract

Starch plays an important role in textural quality of infant food which is mainly affected by retrogradation of starch during storage. The acetylated rice was prepared and its physicochemical properties were evaluated to improve the textural quality of infant food when added. When the rice powder was reacted with acetic acid with its increasing concentration from 0.1 M, 0.2 M to 0.3 M, the amount of acetyl group and degree of substitution were increased by 0.39%, 0.8% and 1.27%, and by 0.0014, 0.031 and 0.048, respectively. The initial gelatinization temperature of rice paste determined by amylograph was decreased from 79.5°C of unmodified rice to 67.5°C of acetylated rice whose DS is 0.048. The apparent and maximum viscosity of rice paste at 95°C before and after modification were increased from 92 B.U. to 201 B.U. and from 100 B.U. to 236 B.U., respectively. The degree of retrogradation and rate of syneresis were decreased from 28.7 to 18.8 and from 0.47% to 0.25%, respectively with increased by DS from 0 to 0.048. The digestibility rate of rice powder decreased from 9.19 of natural rice powder to 7.54 of acetylated rice powder whose DS is 0.048. In United State, there is no serious problem in total digestibility because only 4% of modified rice powder is added in production of infant food.

I. 서 론

영유아 식품에서 전분은 바람직한 질감과 농도를 유지하며, 제품의 다른 구성 요소들이 균일한 분포로 유지되도록 해 준다. 그러나 전분은 쉽게 노화가 일어나므로 저장 중 노화를 방지하고 품질을 장기간 유지할 수 있게 하기 위하여 변형처리하여 사용하고 있다. 초산 전분은 초산, 무수초산 또는 염화아세트틸 등의 반응 시약으로 전분과 에스테르화 반응에 의해 제조되며 호화 온도가 낮아지고 투명도가 증가되며 pH에 안정하고 냉·해동에서의 안정성이 크게 증가된다. 또한, 결정화나 노화를 방지할 수 있으며, cloudiness나 이장 현상을 억제한다^{1,2,3)}. 1952년 이래로 미국에서는 유아 식품에

변형 전분을 사용해 오고 있다. Lloyd⁴⁾는 유아 식품에 초산 전분을 사용하였을 때 노화가 방지되며 이장 현상과 바람직한 질감, 농도 손실을 방지할 수 있다고 보고하였다. 본 실험에서는 쌀을 원료로한 반고형 이유식을 제조시 품질 유지를 위하여 초산 쌀가루를 제조한 후 그 이화학적 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

1. 실험 재료 및 시료 조제

쌀은 경기 특미로 신촌 농협 협동 조합에서 구입하였다. 쌀을 여러 번 수세하여 증류수를 7°C로 고정하여 24시간 담근 후 물기를 제거하였다. 분쇄기로 분쇄시킨

후 80 mesh 체를 통과시켜 쌀가루를 제조하였다.

2. 초산 처리 쌀가루 제조

초산 쌀가루는 Radley⁵⁾의 방법을 변형하여 제조하였다. 쌀가루 300 g에 증류수 1 l를 가하여 30°C로 온도를 유지하면서 교반하였다. 이 쌀가루 용액에 3/6 알칼리 용액(3% NaOH, 6% Na₂CO₃)과 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M acetic acid를 동시에 투입하여 pH를 8.6으로 유지하면서 3시간 동안 반응시켰다. Acetic acid는 1분당 0.5 ml의 속도로 유입시켰다. 반응이 끝나면 0.1 N HCl을 이용하여 pH 5.0으로 중화하고 증류수로 충분히 세척한 후 30°C에서 열풍건조하였다.

3. 초산 쌀가루의 치환도(DS : Degree of substitution) 측정

초산 쌀가루의 치환도는 Genung⁶⁾ 등의 방법을 변형하여 정량하였다. 시료 쌀가루 5 g을 250 ml 삼각 플라스크에 넣고, 증류수 50 ml을 가한 후 5분간 교반시킨다. 이 플라스크에 phenolphthalane을 몇 방울 가한 후 0.1 N NaOH를 분홍색으로 변할 때까지 가하였다. 이 용액에 0.45 N NaOH를 25 ml 가한 후 마개를 막고 30분간 교반한 후 소량의 증류수를 이용하여 기벽에 붙은 시료를 세척하였다. 0.2 N HCl으로 위 용액의 분홍색이 사라질 때까지 적정하였다.

$$\text{아세틸 함량(\%)} = \frac{(B-S) \times n \times 0.43 \times 100}{\text{시료의 무게}}$$

$$\text{치환도(DS)} = \frac{162 \times \% \text{acetyl}}{4300 - (42 \times \% \text{acetyl})}$$

B: Blank의 0.2N HCl의 소비량

S: 시료 쌀가루의 0.2N HCl의 소비량

n: 0.2N HCl의 factor

4. 변형 쌀가루의 호화 특성

(1) Amylogram 특성

Medcalf⁷⁾ 등의 방법으로 Brabender visco-amylograph를 이용하여 구하였다. 쌀의 농도를 건량 기준으로 8%(w/v)로 하여 온도를 1.5°C/min 속도로 30°C부터 95°C까지 가열하고 95°C에서 15분간 유지시켰다가 1.5°C/min 속도로 냉각시켰다.

(2) 온도에 따른 빛 투과도 측정

Wilson⁸⁾ 등의 방법을 변형하여 0.3%(w/v)의 시료 용액을 visco-amylograph를 이용하여 30°C에서 95°C까지 1.5°C/min 속도로 상승시키면서 5°C 간격으로 일정량을 취하여 625 nm에서 빛 투과도를 측정하였다.

5. 호화액의 특성

(1) 호화액의 투과도

쌀가루 시료 용액을 농도 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0%로 제조하여 끓는 물에서 30분간 가열한 후 1시간과 96시간 동안 방냉하여 실온으로 냉각시켜 625 nm에서 빛 투과도를 측정하였다.

(2) 점도 측정

Brookfield viscometer(Model: DV-II)를 이용하여 호화시킨 쌀가루의 시료 용액 농도를 2.5~10% 되도록 제조하여, 25°C에서 #4 spindle로 60rpm에서 측정하여 centipoise(cp)로 나타내었다.

6. 노화도 측정

쌀가루를 100°C에서 30분간 가열하여 완전 호화시킨 후 4°C에서 4일간 저장한 후 Chiang⁹⁾과 최¹⁰⁾ 등의 방법을 변형하여 glucoamylase를 이용한 효소적 방법에 의해 측정하였다.

7. Gel의 이장율 측정

6.25% 쌀가루 현탁액을 100°C에서 30분간 가열하여 완전 호화시킨 후 실온으로 냉각시켜 40 ml screw cap tube에 넣어 정확하게 무게를 잰 후 뚜껑을 잘 닫아 4°C에서 4일간 저장하여 1,500 rpm에서 15분 동안 원심분리하여 위에 분리되는 수분량을 측정하여 이장율을 계산하였다.

8. 소화도 측정

Biliaderis¹¹⁾와 육¹²⁾ 등의 방법을 변형하여 측정하였다. 쌀가루 1 g에 증류수 95 ml을 가한 후 95°C에서 30분간 호화 시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 증류수를 가하여 최종 부피를 100 ml로 하여 호화 용액을 제조하였다. 생 쌀가루 용액은 쌀가루 1 g에 증류수를 가하여 100 ml로 하여 제조하였다. 2 ml 시료 용액을 15 ml test tube에 취하여 α-amylase(Sigma A0521) 0.1 ml (3.2 × 10⁻³ units)를 가한 후 37°C 항온 수조에서 반응 시간 0.5, 1시간 간격으로 1 ml 반응액을 취하여 환원당을 DNS 방법으로 정량하였다.

9. 이화학 특성

(1) 물 결합 능력

Sathe¹³⁾와 Medcalf⁷⁾ 등의 방법으로 측정하였다.

(2) Blue value

Gilbert와 Spragy¹⁴⁾ 등의 방법으로 측정하였다.

(3) Alkali number

Schoch¹⁵⁾ 등의 방법에 의해 측정하였다.

(4) 용해도와 팽윤력

Leach¹⁶⁾ 등의 방법을 변형하여 65~85°C의 범위에서 10°C 간격으로 측정하였다.

10. 통계 분석

실험 결과는 SAS package를 이용하여 분산분석하여 Duncan test로 유의성 검정을 하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

1. 초산 쌀가루의 치환도(DS value)

아세틸화 시킨 쌀가루의 acetyl기 함량을 측정 한 결과를 Table 1에 나타내었다. 첨가한 acetic acid의 농도가 0.1 M, 0.2 M 및 0.3 M로 변함에 따라 아세틸 함량은 0.39, 0.80, 1.27%로 증가하였으며 치환도는 0.014, 0.031, 0.048로 증가하였다. 이는 Kruskal-Wallis 비모수 one way ANOVA test 결과 유의적인 차이를 나타내었다($\chi^2=7.3220$, d.f.=2, $p<0.05$).

2. 변형 쌀가루의 호화 특성

(1) Amylogram 특성

초산 처리 쌀가루의 amylogram 특성을 Table 2에 나타내었다. 쌀가루는 아세틸화됨에 따라 호화 개시 온도는 감소되어 쌀가루 79.5°C에서 DS가 0.39, 0.80, 1.27로 증가함에 따라 77.5°C, 70.0°C, 67.5°C로 감소되었다. 최고 점도는 100 B.U.에서 192 B.U., 230 B.U., 236 B.U.

Table 1. Degree of substitution of rice powder from different molarity of acetic acid

Molarity of acetic acid (M)	Acetyl (%) (M±SD)	DS (M±SD) ¹
0.1	0.39±0.05	0.014±0.002
0.2	0.80±0.06	0.031±0.002
0.3	1.27±0.29	0.048±0.012
p value	p<0.05	p<0.05

¹M±SD: Mean ± Standard deviation

Table 2. Brabender visco-amylogram of acetylated rice powder of 8% (w/v)

Molarity of acetic acid (M)	Initial pasting temp. (°C)	Peak height (B.U.)	Peak temp (°C)	Viscosity at 95°C (B.U.)	15 min, height (B.U.)	Viscosity at 55°C (B.U.)
0	79.5	100	93.5	92	58	112
0.1	77.5	192	93.5	180	105	192
0.2	70.0	230	93.0	150	138	154
0.3	67.5	236	93.0	201	115	195

로 증가하였으며 최고 점도가 되는 온도는 93.5°C에서 93.0°C로 다소 감소되었으며, 95°C에서의 점도와 55°C에서의 점도는 증가하였다. 이 결과는 김¹⁷⁾의 초산 옥수수 전분의 호화 개시 온도는 고 amylose 함량 전분, 메전분, 찰전분이 67°C, 70°C, 65°C에서 65°C, 69°C, 64°C로 낮아졌고 최고 점도는 초산 처리시 40~110 B.U.정도가 높아졌다는 보고와 유사하게 나타났다.

(2) 온도에 따른 빛 투과도

초산 처리 쌀가루 현탁액의 빛 투과도를 Fig. 1에 나

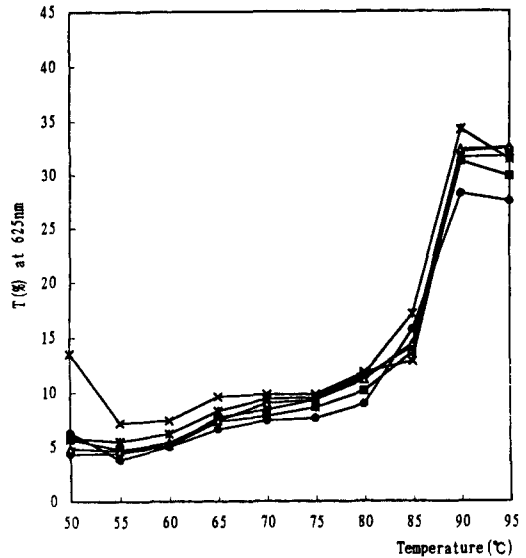


Fig. 1. Changes of light transmittance of acetylated rice powder during heating at the rate 1.5°C/min.

- ◆ Rice powder acetylated and cross-linked with 0.1 M acetic acid and 0.02% epichlorohydrin
- Rice powder acetylated and cross-linked with 0.1 M acetic acid and 0.25% epichlorohydrin
- △ Rice powder acetylated and cross-linked with 0.2 M acetic acid and 0.02% epichlorohydrin
- × Rice powder acetylated and cross-linked with 0.2 M acetic acid and 0.25% epichlorohydrin
- * Rice powder acetylated and cross-linked with 0.3 M acetic acid and 0.02% epichlorohydrin
- Rice powder acetylated and cross-linked with 0.3 M acetic acid and 0.25% epichlorohydrin

력은 각각 0.12%, 3.7과 0.19%, 10.5로 급격히 증가하였다(Table 7). 김¹⁷⁾은 초산 처리시 용해도와 팽윤력이 크게 증가하였으며 이는 acetyl기에 의하여 전분 입자 내의 수소 결합이 방해 받아 분자내 결합이 약해졌기 때문이라고 보고하였다. Leach¹⁶⁾ 등에 의하면 초산 처리 전분은 micelle 구조가 파괴되어 팽윤력이 더 크게 증가한다고 보고하였다.

IV. 결론 및 제언

본 연구에서는 영유아 식품에 이용하기 위하여 쌀가루를 초산 처리하여 그 이화학적 특성을 조사하였다. 쌀가루에 acetic acid 0.1, 0.2, 0.3 M을 반응시켜 초산 쌀가루를 제조하였다. 초산 처리시 호화 개시 온도는 쌀가루 79.5°C에서 DS 0.048인 경우 67.5°C로 감소되었으며 95°C에서의 점도와 최고 점도는 각각 92 B.U.에서 201 B.U., 100 B.U.에서 235 B.U.로 증가하였다. DS 0에서 DS 0.048로 증가함에 따라 노화도는 28.7에서 18.8로, 이장율은 0.47%에서 0.25%로 감소하였다. 초산 쌀가루의 소화율은 쌀가루 9.19에서 DS 0.048에서는 7.54로 감소하였다. 그러나, 반고형 이유식에서 변형 쌀가루의 이용량은 미국에서의 경우 전체 사용량 중 4%로 매우 적으므로 전체적인 소화율에 큰 문제가 되지 않을 것으로 여겨진다. 앞으로 변형 쌀가루를 이유식 제조에 이용시 혼합 비율 및 이에 따른 품질 특성 변화에 대한 연구가 지속되어야 하겠다.

참고문헌

1. Radley, J.A. Industrial uses of starch and its derivatives, Applied Science Pub, Ltd. London, 1976.
2. Robert, H.J. Starch Chemistry and Technology, Whistler, R.L. and Paschall, E.F.(ed), Academic Press, New York, 1: 440, 1965.
3. Yangsheung, W.U. and Seib, P.A. Acetylated and Hydroxypropylated Distarch phosphate from Waxy Barley: Paste Properties and Freeze-Thaw Stability, Cereal Chem., **67**(2): 202, 1990.
4. Lloyd, J.F. Jr. Modified Food Starch - An Update, J. Am. Diet. Assoc., **88**(3): 342, 1988.
5. Radley, J.A. The manufacture of esters and ethers of the starch in Starch Production Technology, Applied Science Publishers, London, 481, 1976.
6. Genung, L.B. and Mallott, R.D. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **13**: 369, 1941.
7. Medcalf, D.G. and Gilles, K.A. Measurement of Brabender Visco Amylogram, Cereal Chem., **42**: 558, 1965.
8. Wilson, L.A., Berminham, V.A., Moon, D.F. and Synder, H.E. Isolation and Characterization of starch from mature soybeans, Cereal Chem., **55**: 661, 1978.
9. Chiang, C.Y. and Johnson, J.A. Measurement of gelatinized starch by glucoamylase and *o*-Toluidine reagent, Cereal Chem., **54**: 429, 1977.
10. 최성길, 이 철. 동결 속도 및 저장 온도가 취반된 쌀의 노화도, 조직감 및 미세 구조에 미치는 영향, 한국식품과학회지, **27**(5): 783, 1995.
11. Biliaderis, G. Physical characteristics, enzymatic digestibility and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches, J. Agri. Food Chem., **30**: 925, 1982.
12. 육 철, 백운화, 박관화. 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 이화학적 특성, 한국식품과학회지 **23**(2): 175, 1991.
13. Sathe, S.K., Deshpande, S.S., Rangnekar, P.D. and Salunkho, D.K. Functional Properties of Modified Black Gum (Phaseolus Mungo L.) Starch, J. Food Sci., **47**: 1582, 1982.
14. Gilbert, G.A. and Spragy, S.P. Iodometric determination of amylose., In Methods in Carbohydrate Chemistry, Whistler. R.L.(ed), Academic Press, New York, vol. 4, p. 168, 1964.
15. Schoch, T.J. Determination of alkali number. Methods in Carbohydrate Chemistry vol. 4. p. 61, 1964.
16. Leach, H.W., McCowon, L.P. and Schoch, T.J. Structure of the Starch Granule, -I. Swelling and Solubility Patterns of Various Starches, Cereal Chem., **36**: 534, 1959.
17. 김 철. 아밀로스과 아밀로펙틴 비율 변화에 따른 초산 옥수수 전분의 이화학적 특성연구, 연세대학교 식품공학과 석사학위 청구 논문, 1992.
18. Takahashi, C.C., Maningat and P.A. Seib, Acetylated and hydroxypropylated wheat starch: Paste and gel properties compared with modified maize and tapioca starches, Cereal Chem., **66**(6): 499, 1989.
19. 김수연, 이서래. 화학적 변성 전분 및 라면 전분질의 in vitro 소화율, 한국식품과학회지 **26**(4): 475, 1994.