

## 반고형 이유식의 개발을 위한 변형 쌀가루 제조 및 이화학적 특성 III - 초산-가교 처리한 쌀가루

최정선 · 손경희\* · 최희선\*

한국식품개발연구원 산업화연구부, \*연세대학교 식품영양학과  
(1997년 10월 20일 접수)

### Physicochemical Properties of Modified Rice Powder for Rice-Based Infant Foods III - Acetylated - cross linkage treatment on rice powder

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

Korea Food Research Institute

\*Department of Food and Nutrition, Yonsei University

(Received October 20, 1997)

#### Abstract

The modification of rice powder was attempted by treatment of acetic acid and epichlorohydrin to improve the functional properties of baby food. The initial gelatinization temperature of rice powder determined by amylograph was decreased from 79.5°C to 63°C by modification. The apparent and maximum viscosity of rice paste at 95°C before and after modification were increased from 92B.U. to 236B.U. and from 100B.U. to 202B.U., respectively. The light transmittance of modified rice paste was increased from the temperature of 60°C and by increasing the degree of substitution at the fixed temperature, while decrease more or less by the treatment of epichlorohydrin. The degree of retrogradation of the paste was decreased from 28.7 to 18.0 upon modification. The rate of syneresis of modified rice powder was decreased with increasing the degree of substitution and the extend of epichlorohydrin treatment. Syneresis was not observed when acetylated rice powder whose DS value is 0.048 was treated with 0.25% of epichlorohydrin for the formation of cross-linkage. The addition of modified rice powder in preparation of semi-solid type infant food could improve the quality without lowering overall digestibility.

## I. 서 론

전분은 변형처리 과정에서 전분 입자의 입체 구조가 변화되어 전분의 기능성을 향상시키며, 전분이 원래 지니고 있는 불리한 성질을 개선할 수 있다. 치환, 가교 처리한 전분은 입자내에 강력한 공유결합이 형성되어 입자가 강화되므로 전분의 내열성, 내산성 등이 증가되어 산성식품과 retort 살균이 필요한 제품에 사용되고 있다<sup>1,2)</sup>. 미국에서는 1952년부터 유아 식품에 변형 전분을 사용해 오고 있으며, 평균 사용량은 전체 사용량 중 4.0%로 병당 20 kcal를 차지하고 있다. 주로 사용되고 있는 변형 전분은 찰옥수수(distarch phosphate, acetylated distarch adipate, acetylated distarch phosphate), 타피오카(distarch phosphate, acetylated distarch

phosphate) 등이 있다<sup>3)</sup>. 본 연구는 국내 반고형 이유식 개발을 위한 방안을 마련하고자 치환-가교 처리 방법으로 변형 쌀가루를 제조하여 그 이화학적 특성을 분석하였다.

## 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-가교 처리 쌀가루 제조

초산 쌀가루와 가교 쌀가루는 Radley<sup>4)</sup>와 Yook<sup>5)</sup>의 방법을 변형하여 제조하였다. 쌀가루 300 g에 증류수 1 l를 가해서 30°C로 온도를 유지하면서 교반하였다. 이 쌀가루 용액에 epichlorohydrin을 쌀가루 100 g당 0.02 ml 또는 0.25 ml를 가한 후 3/6 알칼리 용액(3% NaOH, 6% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)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. 일반 성분 분석

수분, 회분과 조단백질 함량을 AOAC 방법에 준하여 측정하였다.

### 4. 변형 쌀가루의 호화 특성

#### (1) Amylogram 특성

Medcal<sup>6)</sup> 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

Wilson<sup>7)</sup> 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 일 정량을 취하여 625 nm에서 빛 투과도를 측정하였다.

### 5. 호화액의 투광도

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

### 6. 노화도 측정

쌀가루를 100°C에서 30분간 가열하여 완전 호화시킨 후 4°C에서 4일간 저장한 후 Chiang<sup>8)</sup>과 최<sup>9)</sup> 등의 방법을 변형하여 glucoamylase를 이용한 효소적 방법에 의해 측정하였다.

### 7. Gel의 이상을 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 이상율을 계산하였다.

### 8. 소화도 측정

Biliaderis<sup>10)</sup>와 육<sup>11)</sup> 등의 방법을 변형하여 측정하였다. 쌀가루 1 g에 증류수 95 ml를 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  $\alpha$ -amylase(Sigma A0521) 0.1 ml ( $3.2 \times 10^{-3}$  units)를 가한 후 37°C 항온 수조에서 반응 시간 0.5, 1시간 간격으로 1 ml 반응액을 취하여 환원당을 DNS 방법으로 정량하였다.

### 9. 용해도와 팽윤력

Leach<sup>12)</sup> 등의 방법을 변형하여 65~85°C의 범위에서 10°C 간격으로 측정하였다.

### 10. 관능검사

변형 쌀가루를 이용하여 6.5%의 호화 용액을 제조한 후 완전히 밀봉하여 4°C 냉장 온도에서 4일간 보관한 후 관능검사를 실시하였다. 관능검사는 gel의 색, 투명도, 위에 분리된 수분, 균질한 정도와 전체적으로 바람직한 정도 등에 대해 5점 기호 척도법으로 평가하였다.

### 11. 통계 분석

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

## III. 실험 결과 및 고찰

### 1. 일반 성분

초산-가교 처리한 쌀가루의 일반 성분을 Table 1에 제시하였다. acetic acid 농도와 epichlorohydrin 농도에 따라 일반 성분에는 차이가 없었다. 그러나, 육<sup>11)</sup> 등은 옥수수 전분을 hydroxypropylation시켰을 때 반응 중 alkali에 의하여 단백질이 분해되어 조단백질 함량이 감소하였고 반응에 의해 생긴 치환기에 의해 회분 함량이 높아졌다고 보고하였다.

### 2. 변형 쌀가루의 호화 특성

**Table 1.** Proximate composition of acetylated-cross linked rice powder

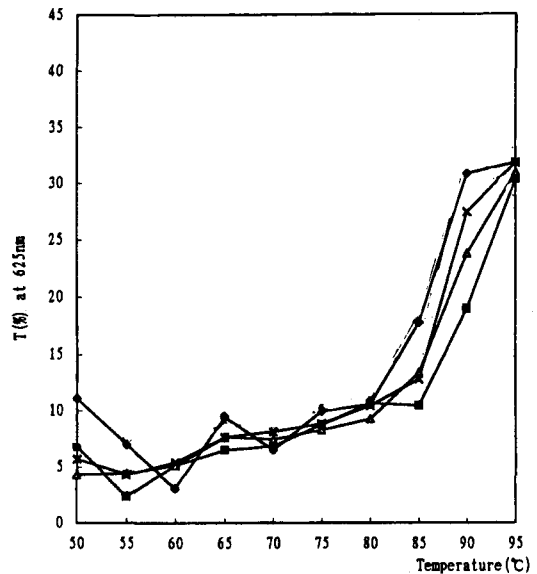
Molarity of acetic acid(M)	Epichlorohydrin (%)	Moisture (%)	Crude ash (%)	Crude protein (%)
0	0	18.70	0.15	6.94
	0.02	18.43	0.15	6.81
	0.25	25.40	0.17	6.25
0.1	0.02	14.88	0.13	7.25
	0.25	18.02	0.14	6.88
0.2	0.02	20.55	0.23	6.63
	0.25	24.81	0.26	6.06
0.3	0.02	18.46	0.17	7.00
	0.25	13.30	0.14	6.56

**(1) Amylogram 특성**

쌀가루를 가교처리함에 따라 호화 개시 온도는 감소되어(Table 2) epichlorohydrin 농도가 0에서 0.02%, 0.25%로 증가됨에 따라 호화 개시 온도는 79.5°C에서 78.5°C, 76.8°C로 감소되었으며 최고 점도는 100 B.U.에서 180 B.U., 267 B.U.로 크게 증가하였으며 95°C에서의 점도와 55°C에서의 점도도 크게 증가한 것으로 나타났다. 초산처리를 함께 하였을 때 호화 개시 온도는 0.3 M acetic acid와 0.25% epichlorohydrin 처리시 63°C까지 감소하였다. Yangsheung<sup>13)</sup> 등은 acetyl 치환 반응과 phosphorus oxychloride 가교 처리를 동시에 하였을 때 호화 개시 온도는 61°C에서 52°C로 감소되었으며, 50°C에서의 점도는 430 B.U.에서 1430 B.U.로 증가하였다는 연구 보고하였다.

**(2) 온도에 따른 빛 투과도**

초산-가교처리 쌀가루 현탁액의 빛 투과도를 Fig. 1에 나타내었다. 초산-가교 처리시 60°C 정도에서부터 빛 투과도가 증가하였다. 이는 치환도와 가교 처리 정

**Fig. 1.** Changes of light transmittance of acetylated-cross linked rice powder during heating at the rate 1.5°C/min. ● DS 0.000, ■ DS 0.014, △ DS 0.031, \* DS 0.048**Table 2.** Brabender visco-amylogram of acetylated-cross linked rice powder of 8%(w/v)

Molarity of acetic acid(M)	Epichlorohydrin (%)	Initial pasting temp.(°C)	Peak height (B.U.)	Peak temp (°C)	Viscosity at 95°C (B.U.)	Viscosity at 55°C
0	0	79.5	100	93.5	92	112
	0.02	78.5	180	93.5	172	182
	0.25	76.8	267	93.5	244	215
0.1	0.02	65.5	201	93.5	191	201
	0.25	65.5	261	93.0	240	262
0.2	0.02	67.0	212	93.5	208	218
	0.25	69.7	159	94.0	212	209
0.3	0.02	67.5	220	94.0	213	232
	0.25	63.0	202	92.7	236	202



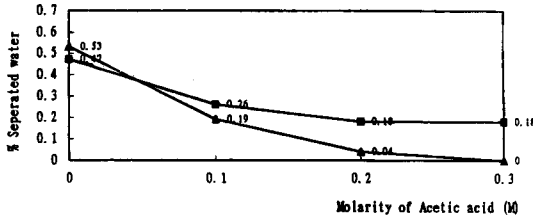


Fig. 3. Syneresis of paste of rice powder with acetylated-cross linkage (6.25% rice powder in water). ■ Epi 0.02%, △ Epi 0.05%

고 가교 처리한 후 냉·해동을 반복하면서 이장율을 조사한 결과, 가교 처리만 하였을 때보다 냉·해동시 분리되는 수분의 양이 감소되었다고 보고하였다.

6. 소화도

쌀가루는 가교 처리시 생 쌀가루와 호화 쌀가루에서 소화율이 감소되어 α-amylase를 1시간 반응시켰을 때,

소화율은 각각 9.19에서 9.06, 33.0에서 29.4로 감소되었다. 가교 처리와 함께 0.3M acetic acid를 이용하여 치환 반응을 하였을 때, 소화율은 생 쌀가루는 6.58로, 호화 쌀가루는 22.61로 감소되었다(Table 4). 이는 acetyl기의 치환도가 증가함에 따라 입체적인 방해(steric hindrance)로 인하여 소화율이 감소되는 것으로 생각되며, acetyl로 치환 반응만 시킨 것보다 cross-linkage를 함께 한 이중 변형 처리시 더 낮은 소화율을 나타냈다. Hood<sup>15)</sup> 등의 연구 결과에 의하면 hydroxypropyl distarch phosphate tapioca 전분은 변형 처리하지 않은 전분에 비하여 호화시켰을 때 소화율은 낮았으나 노화가 진행된 후에는 변형 처리하지 않은 전분에서는 α-amylase에 의한 감수성이 감소되었으나 변형 처리한 전분에서는 변화가 없었다고 한다.

7. 변형 쌀가루의 용해도와 팽윤력

Table 4. Digestibility of acetylated-cross linked rice powder by human saliva α-amylase

Molarity of acetic acid(M)	Epichlorohydrin (%)	Raw Rice			Gelatinized Rice		
		0 hr	½ hr	1 hr	0 hr	½ hr	1 hr
0	0	1.04±0.070	2.04±0.134	9.19±0.151	1.21±0.015	26.9±0.451	33.0±0.928
	0.02	1.03±0.074	2.01±0.083	9.02±0.291	1.16±0.100	27.3±4.477	32.2±2.369
	0.25	1.07±0.040	1.93±0.098	9.06±0.431	1.14±0.068	24.8±1.779	29.4±0.450
0.1	0.02	1.08±0.244	19.5±0.031	8.12±0.047	1.03±0.066	22.6±0.839	29.9±0.451
	0.25	0.95±0.056	1.84±0.026	7.70±0.233	0.94±0.325	22.4±1.652	28.3±0.985
0.2	0.02	0.98±0.082	2.04±0.040	7.28±0.745	1.06±0.175	21.3±0.351	27.6±0.640
	0.25	0.89±0.095	1.86±0.026	6.86±0.136	1.01±0.056	20.8±0.265	25.7±0.510
0.3	0.02	0.92±0.021	1.81±0.040	6.72±0.084	1.01±0.049	20.6±0.404	24.1±0.970
	0.25	0.92±0.182	1.81±0.071	6.58±0.288	1.00±0.010	19.8±0.819	22.6±1.828
p value		p = 0.05	p < 0.05	p < 0.05	p < 0.05	p < 0.05	p < 0.05

Table 5. Changes in solubility(Sol) and swelling power(SP) of acetylated-cross linked rice powder

Molarity of acetic acid(M)	Epichlorohydrin (%)	65°C		75°C		85°C	
		Sol(%)	SP	Sol(%)	SP	Sol(%)	SP
0	0	0.04±0.02	0.7±0.42	0.07±0.01	2.5±0.07	0.09±0.01	7.8±0.35
	0.02	0.04±0.00	0.8±0.07	0.06±0.01	2.6±0.07	0.13±0.03	8.0±0.76
	0.25	0.06±0.01	1.1±0.07	0.08±0.01	2.7±0.14	0.17±0.01	7.9±1.30
0.1	0.02	0.05±0.01	1.1±0.07	0.13±0.01	3.6±0.00	0.23±0.01	9.6±0.07
	0.25	0.06±0.01	1.5±3.5	0.15±0.02	3.3±0.14	0.20±0.05	8.4±0.13
0.2	0.02	0.06±0.01	7.3±0.28	0.11±0.01	3.5±0.28	0.17±0.01	9.0±0.62
	0.25	0.08±0.01	7.2±0.21	0.12±0.01	3.1±0.07	0.17±0.00	8.1±0.55
0.3	0.02	0.08±0.01	9.9±0.07	0.13±0.00	3.8±0.07	0.23±0.01	11.3±0.28
	0.25	0.11±0.01	10.2±0.07	0.15±0.01	4.0±0.07	0.29±0.08	12.4±0.30
p value		p = 0.05	p < 0.05	p < 0.05	p < 0.05	p < 0.05	p < 0.05

**Table 6.** Sensory evaluation of acetylated-cross linked rice paste

Molarity of acetic acid(M)	Epichlorohydrin (%)	Color	Transparency	Seperated water	Homo-geneousness	Total desirability
0	0	3.55±0.93	2.82±1.25	3.09±1.04	3.18±0.87	2.82±1.08
0.1	0.02	3.09±0.83	2.73±1.19	2.18±0.87	2.73±1.49	2.45±1.44
	0.25	3.73±0.47	3.73±0.90	4.09±2.07	3.36±1.21	3.36±0.81
0.2	0.02	3.45±0.93	4.55±0.52	3.91±0.94	3.45±1.29	2.82±0.87
	0.25	3.82±1.25	3.73±1.01	3.64±0.92	3.72±1.35	3.45±1.21
0.3	0.02	3.82±2.27	4.09±0.83	3.45±0.82	4.09±1.30	3.82±1.40
	0.25	3.82±0.87	3.00±1.10	4.09±2.07	3.90±0.57	3.64±0.92
p value		p = 0.3175	p < 0.05	p < 0.05	p = 0.0947	p < 0.05

쌀가루는 용해도와 팽윤력이 0.04%와 0.7이었으나 가교 처리시 epichlorohydrin 농도가 0.02%, 0.25%로 증가함에 따라 용해도는 65°C에서 0.04%, 0.06%, 팽윤력은 0.8, 1.1로 각각 증가하였다. 가교 처리 전분에 초산 처리를 병행하였을 때 용해도와 팽윤력은 더 증가하였다(Table 5).

#### 8. 관능 검사

초산-가교 처리 쌀가루 호화 용액의 색에 대한 기호도는 acetic acid 농도와 epichlorohydrin 농도에 따라 유의적인 차이를 나타내지는 않았으나, 투명도, 위에 분리된 수분의 함량과 균질한 정도는 변형 처리시 증가하였으며, 이는 앞의 연구 결과와 일치한 것으로 나타났다(Table 6).

### IV. 결론 및 제언

본 연구에서는 acetic acid와 epichlorohydrin을 이용하여 쌀가루를 치환-가교 처리하였다. Amylogram 특성을 측정된 결과, 호화 개시 온도는 79.5°C에서 63.0°C로 감소되었으며 95°C에서의 점도와 최고 점도는 각각 92 B.U.에서 236 B.U., 100 B.U.에서 202 B.U.로 증가하였다. 온도에 따른 빛 투과도는 60°C에서부터 증가하였으며 치환도가 증가함에 따라 일정 온도에서의 빛 투과도는 증가하였으나 가교 처리시 다소 감소하는 것으로 나타났다. 노화도는 28.7에서 18.0으로 감소하였으며, 이장율은 치환도와 가교 처리 정도가 증가함에 따라 감소되어 DS 0.048인 초산 쌀가루에 0.25% epichlorohydrin을 이용하여 가교 처리하였을 때 이장 현상이 나타나지 않았다. 위의 결과를 통하여 반고형 이유식 제조시 변형 쌀가루의 이용은 품질 저하를 감소시킬

수 있으며 소화율은 감소되었으나 사용량이 매우 적으므로 전체적인 소화율에는 큰 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 이유식에 이용되는 식품의 성분 조성과 살균 방법에 따라 식품 특성에 맞는 변형 쌀가루 처리 방법과 배합 조건에 관한 연구가 계속되어야 하겠다.

### 참고문헌

1. Belitz, H.D. Food Chemistry, Grosch, 1985.
2. Galliard, Starch Properties and Potential, Critical Reported on Applied Chemistry vol. 13.
3. Lloyd, J.F. Jr. Modified Food Starch-An Update, J. Am. Diet. Assoc., 88(3): 342, 1988.
4. Radley, J.A. The manufacture of esters and ethers of the starch in Starch Production Technology, Applied Science Publishers, London, 481, 1976.
5. Yook, C., Pek, UH and Kwan-Hwa, Park, Gelatinization and Retrogradation Characteristics of Hydroxypropylated and Cross-linked Rices, J. Food Sci., 58(2): 405, 1993.
6. Medcalf, D.G. and Gilles, K.A. Measurement of Brabender Visco Amylogram, Cereal Chem., 42: 558, 1965.
7. 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.
8. Chiang, C.Y. and Johnson, J.A. Measurement of gelatinized starch by glucoamylase and *o*-Toluidine reagent, Cereal Chem., 54: 429, 1977.
9. 최성길, 이 철. 동결 속도 및 저장 온도가 취반된 쌀의 노화도, 조직감 및 미세 구조에 미치는 영향, 한국식품과학회지 27(5): 783, 1995.
10. Biliaderis, G. Physical characteristics, enzymatic

- digestibility, and structure of chemically modified smooth pea and waxy maize starches, *J. Agri. Food Chem.*, **30**: 925, 1982.
11. 육 철, 백운화, 박관화. 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 이화학적 특성. *한국식품과학회지* **23**(2): 175, 1991.
  12. Leach, H.W., McCowon, L.P. and Schoh, T.J. Structure of the Starch Granule. -I. Swelling and Solubility Patterns of Various Starches, *Cereal Chem.*, **36**: 534, 1959.
  13. 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.
  14. Stuart, A.S. Crag, Clodualdo, C. Maningat, Paul, A. Seib and R.C. Hosenev, Starch Paste Clarity, *Cereal Chem.*, **66**(3): 173, 1989.
  15. L.F. Hood and V.G. Arneson. In Vitro Digestibility of Hydroxypropyl Distarch Phosphate and Unmodified Tapioca Starch, *Cereal Chem.*, **53**(2): 282, 1976.