

최 종
연구보고서

생고분자 물질을 이용한 즉석식품용
미반 코팅 기술의 개발

Development of Coating Techniques of Rice
for Instant Foods Using Biopolymers

서울여자대학교

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “**생고분자 물질을 이용한 즉석식품용 미반코팅 기술의 개발에 관한 연구**” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2004 년 11 월 11 일

주관연구기관명 : 서울여자대학교

총괄연구책임자 : 최 언 호

세부연구책임자 : 최 언 호

연 구 원 : 장 판 식

연 구 원 : 손 선 영

연 구 원 : 천 정 훈

협동연구기관명 : 고 려 대 학 교

협동연구책임자 : 박 현 진

연 구 원 : 배 호 재

연 구 원 : 김 경 옥

연 구 원 : 이 병 희

연 구 원 : 구 송 이

요 약 문

I. 제 목

생고분자 물질을 이용한 즉석식품용 미반코팅 기술의 개발에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

최근 바쁜 일과와 여성의 사회진출 증가로 즉석식품의 수요가 증가하고 있다. 그러나 우리의 주식인 쌀을 이용한 즉석식품은 밀가루 식품처럼 보편화되지 못하고 있다. 본 연구의 목표는 (1) 생물고분자를 이용한 식품 코팅 소재의 개발과 기능성 부여 및 (2) 미반 코팅에 의한 즉석식품의 제조와 품질특성의 개선으로 과잉 생산되는 쌀의 소비를 증가시켜 농가소득을 증대시키는데 있다.

III. 연구개발 내용 및 범위

미반과 가식필름 재료의 특성을 조사하고 가열, 수분에 안정한 코팅 미반을 제조하였다. 이 코팅 미반에 부재료를 첨가하여 고상 또는 액상의 즉석식품을 제조하였다. 즉, 1차년도에 (1) 코팅 소재의 개발과 (2) 미반과 코팅 재료의 가공특성 구명, 2차년도에 (1) 코팅 소재에 대한 기능성 부여와 (2) 코팅 미반의 제조와 즉석식품의 제품화 연구를 실시하였다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구과제는 생고분자물질의 코팅에 의한 즉석식품용 미반의 개발이다. 연구의 주요 관점은 물고 열에 강한 코팅소재의 개발과 기능성 물질의 부여 및 코팅 최적 조건의 구명이다. 코팅 소재로서 생고분자 물질인 키토산(chitosan)과 알긴산염(alginate)이, 응고제로서 칼슘염이 가장 적합한 것으로 판단되어 백미와 현미에 적용하였다. 백미나 현미로 밥을 지을 때 코팅 시기는 취반 후에 2회 처리하는 방식

이 가장 우수하였으며 이 때 알긴산염의 농도는 2%, 칼슘염의 농도는 염화칼슘 8%, 젖산칼슘 16%가 가장 효과적이었다. 백미 코팅 시에 대두유, 올리브유, 옥수수기름, 목화씨기름 등의 식용유를 첨가하면 물과 열에 대한 코팅미반의 안정성이 현저하게 증가하였다. 코팅미반은 약산성 내지 중성에서 안정하고 설탕, 고춧가루, 참기름 등의 조미료 첨가로 영향을 받지 않았다. 그러나 소금은 낮은 농도에서도 미반의 안정성을 현저하게 감소시켰다. 최적조건하에서 코팅된 미반은 고압살균에서도 80% 이상의 온전밥알율을 보였으며 4주 저장 중에 거의 분해되지 않았다. 현미 발아 시에 키토산을 침지액에 첨가하면 발아율과 GABA(γ -aminobutyric acid) 함량이 증가하고 미반의 텍스처 특성 값들이 백미에 근접하는 바람직한 결과를 얻을 수 있었다. 알긴산염으로 코팅된 발아현미 미반은 물과 열에 대해 안정하고 경도가 감소하여 부드러운 식미감을 제공하였다. 결론적으로 백미나 현미를 생고분자 물질로 코팅함으로써 기능성 물질의 부여와 내수성, 내열성의 증가로 즉석식품용 미반의 제조가 가능할 것으로 기대되었다.

본 연구 결과는 산학협동 기관인 (주)알긴 플러스에 기술이 이전될 것으로 기대된다. 본 연구 결과가 단기간 내에 산업화 되려면 코팅미반 즉석식품의 품질향상을 위한 보완연구와 코팅미반의 대량생산을 위한 기술개발이 필요할 것이다.

SUMMARY

Recently, there are increasing demands of instant food products the busy lifestyle and the active participation of women into social affairs. The rice which is our principal food source has not been widely utilized as the instant food compared with the flour. The main objectives of this research were (1) the development of the rice coating techniques using biopolymers and (2) the production of the instant food through coating process for the purpose of increase in farmer's income by the mass consumption of rice. The specific key points of this research were to find out coating conditions which were strong enough to withstand against the water and the heat, and to induce or keep functional substances in the rice by coating condition. The alginate were selected as a coating material and the calcium salt as a coagulant. The most satisfactory result was obtained by coating with 2% of alginate and edible oil on boiled rice and by agulating with 8% of calcium chloride or 16% of calcium lactate. The edible oils such as soybean oil, olive oil, corn oil, and cotton seed oil improved remarkably the stability of coating against the water and heat. The coated rice was stable under presence of the weak acid or neutral condition and was not affected by the addition of seasonings such as sugar, red pepper powder, and sesame oil. The high concentration of salt, however, reduced the stability of coating noticeably. The rice coated with alginate under optimal condition showed more than 80% of intactness immediately after autoclaving and the value of intactness was kept during storage of 4 weeks. The addition of chitosan in soaking water for the germination of the brown rice increased the content of GABA(γ -aminobutyric acid) and allowed to retrieve the textural properties closed to that of polished rice. The coating of germinated brown rice with alginate also showed strong stability against the water and heat and soft taste when it was cooked. Conclusively, the manufacture of instant food using rice is expected to be available by coating the white or brown rice with biopolymers which would induce the resistance against the water and heat and the allowance of functional substances.

CONTENTS

Chapter 1. Outline of the report on development of research	12
1. Technical aspect	12
2. Economical and industrial aspects	12
3. Social and cultural aspects	12
Chapter 2. Status of the development of techniques domestically and at overseas	14
Chapter 3. Contents and products of the development of research	17
Part I. Preparation and characteristics of boiled rice coated with biopolymers	17
Introduction	17
Materials and methods	18
1. Characteristics of biopolymer films	18
2. Preparation of boiled rice	18
3. Coating condition of rice	18
4. Analysis	19
Result and discussion	21
1. Mechanical properties and water vapor permeability of biopolymer films	21
2. Optimization for preparation of boiled rice coated with biopolymers	23
3. Effect of pH and seasonings on the stability of coated rice	39
4. Storage properties of coated rice	42
5. Sensory evaluation	46
Conclusion	46

Part II. Development of biopolymer coating materials and functional properties	47
Introduction	47
Materials and methods	49
1. Reagents and instruments	49
2. Germination of brown rice	49
3. Boiling brown rice	49
4. Coating	50
5. Analysis	50
Result and discussion	53
1. Properties of biopolymers	53
2. Properties of selected biopolymers	57
3 Film forming ability and physical properties	61
4 Preparation of germinated brown rice coated with chitosan and characteristics	63
5. Coating of germinated brown rice with alginate and storage quality of coated brown rice	74
Conclusion	77
Chapter 4. Achievements and contributions of the studies on the related fields	78
1. Technical aspects	78
2. Economical and industrial aspects	79
Chapter 5. Plans for the application of the research	81
Chapter 6. Informations on scientific techniques from overseas.....	82
Chapter 7. References	83

목 차

제1장 연구개발 과제의 개요	12
1. 기술적 측면	12
2. 경제·산업적 측면	12
3. 사회·문화적 측면	12
제2장 국내외 기술개발 현황	14
제3장 연구개발 수행 내용 및 결과	17
제1절 생고분자 코팅 미반의 제조와 품질특성 (세부과제)	17
서론	17
재료 및 방법	18
1. Biopolymer film 특성 조사	18
2. 취반 조건	18
3. 코팅 조건	18
4. 분석	19
결과 및 고찰	21
1. Biopolymer film의 기계적 특성과 투습도	21
2. 코팅 미반의 제조 최적화	23
3. pH 및 부재료의 첨가에 따른 코팅미반의 특성	39
4. 코팅미반의 저장성	42
5. 코팅미반의 관능특성	44
결론	46
제2절 생고분자 코팅소재의 개발과 기능성 부여 (협동과제)	47
서론	47
재료 및 방법	49

1. 시약 및 기구	49
2. 현미의 발아와 chitosan 처리	49
3. 발아현미로 밥짓기(취반)	49
4. 코팅	50
5. 분석	50
결과 및 고찰	53
1. 코팅 소재의 특성	53
2. 선발된 생물 고분자 물질의 특성	57
3. 필름형성능력 및 물성	61
4. 키토산 코팅 발아현미의 제조와 품질특성	63
5. 발아된 현미의 알긴산 코팅 및 저장 특성 규명	74
결론	77
제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	78
1. 기술적 측면	78
2. 경제·산업적 측면	79
제5장 연구개발결과의 활용계획	81
제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	82
제7장 참고문헌	83

List of Tables

Part I. Preparation and characteristics of boiled rice coated with biopolymers

- Table 1. Mechanical properties and water vapor permeability (WVP) of alginate, pullulan and chitosan films
- Table 2. Mechanical properties and water vapor permeability (WVP) of alginate, pullulan and chitosan films plasticized with glycerol
- Table 3. Effect of calcium chloride on the water restitution of boiled rice coated with sodium alginate
- Table 4. Effect of calcium chloride on texture of boiled rice coated with sodium alginate
- Table 5. Effect of calcium chloride on the restitution of boiled rice coated with sodium alginate
- Table 6. Effect of calcium chloride on textural properties of boiled rice coated with sodium alginate
- Table 7. Effect of calcium chloride on the water uptake of boiled rice coated with sodium alginate
- Table 8. Stability of boiled rice coated with sodium alginate after heating
- Table 9. Effect of alginate concentration on water restitution of boiled rice
- Table 10. Effect of alginate concentration on water uptake of boiled rice
- Table 11. Effect of alginate concentration on stability of boiled rice coated with alginate after heating
- Table 12. Effect of alginate concentration on the stability of boiled rice coated with alginate
- Table 13. Effect of concentration of calcium salt on the stability of boiled rice coated with alginate and autoclaved in water
- Table 14. Effect of soybean oil on the stability of boiled rice coated

with alginate

- Table 15. Effect of various edible oils on the stability of boiled rice coated with alginate
- Table 16. Effect of concentration and type of calcium salt on the stability of boiled rice coated with alginate and autoclaved in water
- Table 17. Effect of pH on the stability of boiled rice coated with alginate and soybean oil
- Table 18. Effect of seasonings on the stability of boiled rice coated with alginate and soybean oil
- Table 19. Textural properties of boiled rice coated with alginate and soybean oil

Part II. Development of biopolymer coating materials and functional properties

- Table 1. Properties of biopolymers
- Table 2. Main proteins used to form "bioplastics" and their principal characteristics as compared with some conventional synthetic plastics (adapted from Di Gioia, 1998)
- Table 3. Physical properties of biofilms
- Table 4. WVP of protein-based films added with beeswax
- Table 5. Weight of 100 kernels of germinated brown rice (g)
- Table 6. GABA concentration (nmole/g F.W.)
- Table 7. Texture profile analysis of cooked germinated brown rice
- Table 8. Stability of cooked germinated brown rice coated with alginate
- Table 9. Textural properties of cooked germinated brown rice coated with 2% alginate

List of Figures

Part I. Preparation and characteristics of boiled rice coated with biopolymers

- Fig. 1. Content of calcium chloride in stirring water of boiled rice coagulated with 8% CaCl₂ after coating with alginate.
- Fig. 2. Stability of boiled rice coated with alginate and soybean oil during storage at room temperature.
- Fig. 3. Appearance of boiled rice coated with alginate and soybean oil immediately after autoclaving. Left : non-coated, right : coated.

Part II. Development of biopolymer coating materials and functional properties

- Fig. 1. Germinated brown rice soaked in distilled water.
- Fig. 2. Germination rate of brown rice during soaking in glutamic acid solution added with 50 ppm chitosan (mean±SD, n=3).
- Fig. 3. Germination rate of brown rice during soaking in glutamic acid solution added with 75 ppm chitosan (mean±SD, n=3).
- Fig. 4. Germination rate of brown rice during soaking in glutamic acid solution added with 100 ppm chitosan (mean±SD, n=3).

제 1 장 연구개발 과제의 개요

1. 기술적 측면

기능성이 부여된 즉석식품에 대한 관심이 점점 높아지고 있다. 그 중 쌀은 우리의 주식이므로 미반(米飯)과 이에 국물이 첨가된 액상의 즉석식품을 선호할 것으로 예상되는데 쌀(밥)의 조리특성과 미반의 형상, 물성, 품질유지 면에서 제품화가 종래의 공정기술로서는 어려운 것으로 되어 있다. 최근 식품의 기능성 부여, 기호성과 편의성의 개선 등을 목적으로 일부 유제품과 의약품 분야에서 실용화되고 있는 코팅(coating)이나 캡슐화(encapsulation)가 일반 식품에도 적용될 수 있을 것으로 예견되고 있다. 따라서 이러한 기술을 도입하여 즉석식품을 실용화하려면 쌀(미반) 코팅(coating)의 소재와 기술, 적용 방법에 대한 연구가 선행되고 그에 맞는 조리기술이 개선되어야 될 것이다.

2. 경제·산업적 측면

우리 쌀은 생산규모가 영세하여 태국, 미국, 호주 등과의 가격 경쟁에서 이길 수가 없다. 또한 최근 쌀의 생산 과다와 국제 자유무역의 개방으로 인한 정부의 수매 제한으로 농가와 관계기관이 큰 고초를 겪고 있다. 우리 쌀의 국제경쟁력과 농가소득을 증가시키기 위해서는 특수 기능성 쌀이나 가공제품의 개발하여 품질의 고급화에 의한 부가가치의 증대나 기호특성의 개선으로 수요를 확대하여 소비를 증가시키는 것이 한 방안이라고 할 수 있다.

3. 사회·문화적 측면

쌀은 우리의 주곡으로 우리 민족은 오랜 세월 동안 쌀을 통하여 생을 영위하여 왔기 때문에 쌀의 영양학적 고유 기능을 포함한 쌀에 대한 국민의 정서적인 의미는 매우 크다. 쌀은 가정이나 식당을 떠난 가공제품 수가 제한되고 라면, 햄버거

등의 밀가루 제품에 밀려 그 소비가 크게 줄고 있다. 다행히 최근에 쌀의 소비 형태가 양보다는 질을 우선하는 경향이 급증됨에 따라 생산농가가 다양한 지역 브랜드 쌀과 함께 안전성, 기능성을 앞세운 친환경 쌀, 버섯쌀, 강화미 등을 생산하여 차별화를 유도하고 있다. 식품산업계는 식품의 건강 기능성, 기호성, 조리 편의성에 관심을 두고 있다. 또한 최근 산업의 다양화와 여성의 사회활동 증가로 인하여 즉석식품 또는 조리 편의성 식품의 수요가 증가되고 있다. 또한 최근에는 건강증진을 위해 백미 대신 현미를 선호하는 경향이 증가되고 있다. 그러나 지금까지의 쌀밥의 시판제품은 거의 고체상이고 소비자들이 요구하는 액상의 제품은 생산되지 않고 있다. 따라서 소비자의 요구에 부응하는 쌀을 이용한 액상의 즉석식품을 제조하여 본질적으로 쌀을 선호하는 우리 국민에게 건강을 증진하고 산업생산과 여가선용에 참여할 기회를 더 많이 부여할 필요가 있다고 판단된다. 나아가서 농가 소득을 증진시켜 농민의 생활수준을 향상시킬 필요가 있다고 사료된다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

쌀(*Oryzae sativa* L.)은 동아시아, 동남아시아, 남아시아 등지에서 주식으로 사용하고 있는 중요한 식량자원으로 곡류 중에서는 비교적 영양학적으로 균형 잡힌 완전식품 중의 하나이다.

쌀의 품질이라는 것은 최종적으로 소비자의 영양과 기호로 규정되는 것이지만, 유통과정에서 영양이나 식미보다는 주로 쌀의 외관으로 본 형질이며, 쌀은 등숙이 완전히 이루어져서 품종의 유전적 특성인 입형과 외관을 충분히 나타내고 있는 것을 완전미(完全米)라고 하며, 입형, 크기, 색깔 등 외관상 결함이 있는 것을 불완전미(不完全米)라고 한다. 불완전미에는 복백미, 심백미, 피해립, 착색립, 섀립 등이 있으며 불완전미는 품종의 유전적 특성에 의한 것도 있으나 대부분의 등숙기와 그 후의 외적, 내적인 요인에 의해 생긴다. 소비자들이 선호하는 양질의 쌀은 윤기가 나고 맑고 깨끗하며 쌀 모양이 약간 소립이면서 둥글고 완전미율이 높아야 한다.

쌀은 도정 정도에 따라 현미와 백미로 구분된다. 현미는 벼에서 길겨만 제거한 것으로 외피가 두껍고 질기며 수분의 침투가 어려워 수분 흡수율이 낮기 때문에 현미는 소화 제한성이 따른다. 종피에는 섬유소, 무기질, 비타민(특히 비타민 B₁), 지방질 등이 많이 포함되어 있고 (Champagne, E.T. et al. 1990, Champagne, E.T. et al. 1991) 그 중 섬유소는 악성종양을 포함한 장관질환(Burkitt, D.P. et al. 1974), 동맥경화증(Vahouny, G.V. 1982), 비만증 같은 여러 가지 질병을 억제하는 효과가 있다고 보고되어 현미에 대한 관심이 높아지고 있다.(kim, K.A et al.1995)

현미는 주성분인 당질(주로 전분)이 100g 중 71.8%이며 단백질 7.4%, 지질 3.0%, 회분 1.3%를 함유하고 있다. 정미(精米)할 때 현미로부터 깎여나간 쌀겨에는 다량의 지질과 단백질, 회분이 함유되어 있고 특히 비타민 B 등은 겨층에 주로 함유되어 있어서 대부분 쌀에서 떨어져 나가게 된다고 한다. 백미는 수분 12% 기준으로 77%의 전분, 7%의 단백질, 지질, 회분(특히 인과 철), 비타민 등

으로 구성되어 있으며 멍쌀은 아밀로펙틴과 아밀로스로, 찰쌀은 아밀로펙틴으로 주로 구성되어 있다.

미반(米飯, 밥)의 식미는 쌀의 화학적인 성분조성(아밀로오스, 전분, 단백질, 지질, 무기질)과 물리적 특성(알칼리 붕괴도, 아밀로그람 특성, 수분흡수율, 취반특성) 그리고 조리조건에 따른 밥의 물성(경도, 탄력성, 응집성, 점성, 부착성)과 밀접한 관계를 가지고 있다. 식미의 관능적 특성으로는 밥의 외관, 찰기, 질감, 냄새 및 맛을 들 수가 있다. 밥은 대체로 쌀의 아밀로스 함량과 단백질 함량이 낮을수록 끈기가 있고 부드러운 경향이 있고, 또한 알칼리 붕괴도가 높을수록 쌀이 낮은 온도에서 잘 호화되고 밥이 잘되며 부드러운 특성을 나타낸다고 한다. 밥맛은 여러 가지 요인, 즉 품종, 산지, 기상조건, 재배법, 수확, 건조, 조제, 저장 등 쌀의 특성과 수침, 가수량, 가열방법 등의 취반조건에 지배된다.

최근에는 웰빙(well-being)이라는 사회적 풍조와 더불어 기능성이 부여된 즉석 식품에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중 쌀은 우리의 주식이므로 미반과 이에 국물이 첨가된 액상의 즉석식품을 선호할 것으로 판단되지만 쌀의 조리특성과 미반의 형상과 물성이 불안정하여 품질 유지 면에서 제품화가 어려운 것으로 되어 있다. 최근 식품의 기능성 부여, 기호성과 편의성의 개선 등을 목적으로 일부 유제품과 의약품 분야에서 실용화 되고 있는 코팅(coating)이나 캡슐화(encapsulation)가 일반 식품에도 적용될 수 있을 것이라는 데 착안하여 쌀의 기능성 부여나 즉석미반의 제조를 실용화하기 위해 쌀(미반)의 코팅 소재와 기술 개발에 대한 관심이 새롭게 야기되고 있다.

코팅(coating)이나 캡슐화(encapsulation)는 어떤 특정 물질(core material)을 특정 조건에서 어떤 물질(wall material)로 피복하거나 내장하는 포장기술이다. 이들의 목적은 기능성 물질의 부여 또는 향미나 영양 성분 등 불안정한 물질을 외부 환경으로부터 보호하기 위한 것이다.

코팅이나 캡슐에 사용되는 생고분자 물질로는 탄수화물, gum, 지질, 단백질 등이 있다. 탄수화물로는 maltodextrins, corn syrup solid, modified starch,

cyclodextrin 등이, gum에는 sodium alginate, k-carrageenan, gum arabic, gellan gum 등이, 단백질로는 gelatin, soy protein isolate, whey protein isolate, sodium casein 등이, 지질로는 wax, liposome 등이 보고되고 있다. 식품의 코팅 또는 캡슐화 방법으로는 spray drying, spray cooling, suspension process, extrusion, coacervation, cocrystallization, molecular inclusion, freeze drying, rotational suspension separation 등이 보고되고 있다.

최근 씻어 나온 쌀의 출시로 각종 성분을 코팅한 기능성 쌀 제품이 다수 선보이고 있다. 특히 키토산 쌀의 경우 키토산의 효능을 배가시키기 위해서는 분자량 30만 이상이 효과적이며 칼슘(Ca) 첨가 쌀의 경우 50 ppm 이상, DHA 쌀의 경우 5 ppm 이상이 첨가되어야 효과적인 것으로 보고 되고 있다. 이러한 코팅 기술은 현재까지 쌀에 직접 적용하는 경우이며 미반(밥)에 적용한 연구보고는 없다. 과자류와 같은 고상식품, 분말 조미료, 향신료를 제외하면 식품의 코팅이나 캡슐화는 아직 초기 단계에 있다.

본 연구과제인 쌀의 코팅에 관련된 생고분자 물질의 소재와 기술 개발에 관한 연구는 국내외에서 극히 단편적으로 수행되었다. 쌀을 수침시켜 생고분자 물질이 아닌 단순히 물 피막을 입혀 레토르트 미반을 제조하는 방법(특허출원번호: 특 1996-076445), 곡류에 인지숙 추출물(특허출원번호 10-2002-0065230), 또는 한약재(10-2002-0010062)를 코팅하는 특허가 출원되고 있으나 이들은 단순히 특정 기능성 물질을 쌀에 입히거나 혼합한 공정이다. 즉석식품용 조리 미반의 기호 및 저장성을 개선하기 위한 코팅이나 캡슐화에 관한 연구는 국내외에서 거의 보고되지 않고 있다.

쌀의 본래의 풍미를 유지하면서 기능성이 부여된 즉석식품용 미반의 제조와 저장성의 개선은 본 연구를 지원하고 있는 (주)알긴프러스의 관심사이다. 이와 같은 목적을 달성하기 위해서는 쌀(미반)의 코팅 소재와 코팅 방법에 따른 물이나 가열, 미생물에 대한 저항성과 조리적성이 갖추어져야 되는데 이에 대한 만족할만한 자료가 아직까지 보고되지 않고 있다.

제 3 장 연구개발 수행 내용 및 결과

제 1 절 생고분자 코팅 미반의 제조와 품질특성

(세부과제 : 서울여대 최언호)

서 론

쌀의 품질은 외관, 화합물 조성, 식미특성으로 결정되고 도정 정도에 따라 백미와 현미로 구분된다. 쌀을 원료로 한 밥(미반)의 식미특성은 밥알의 물리성(경도, 탄성, 점성, 응집성, 부착성 등)과 관능특성(외관, 질감, 맛, 냄새 등)에 지배된다. 밥은 물속에 오래 두면 부풀거나 풀려서 저장성과 관능특성이 불량해진다. 이러한 이유 때문에 지금까지 액상의 즉석 미반제품이 개발되지 못하고 있다. 따라서 미반과 물의 상호작용을 막는 코팅 기술을 도입할 필요가 있다.

코팅재료로서 식용 가능한 생고분자 물질로는 maltodextrins, corn syrup solid, cyclodextrin, sodium alginate, k-carrageenan, gellan gum, gelatin, soy protein, whey protein, corn zein, sodium casein, wax, liposome 등이 보고되고 있다. 이들 대부분이 고온에서 녹고 실온에서 응고되어 코팅재료로서의 사용이 가능하다. 미반의 코팅조건으로서는 코팅 밥알이 열에 강하고 물에서 장기간 안정하여 미반의 물성과 관능특성을 유지할 수 있어야 한다. 쌀(밥)알은 양끝이 뾰족하여 고르게 코팅되기 어렵고 다량의 수분을 함유하여야 하기 때문에 코팅효과가 떨어지고 대부분의 코팅재료는 수용성이어서 물에서 용해된다.

본 연구의 목적은 액상의 즉석 미반식품을 제조할 수 있도록 물과 열에 강한 밥알을 만드는 데 있다. 이를 위하여 생고분자 물질과 물의 상호작용을 저해하는 소수성 물질을 찾아내고 이들의 코팅조건과 조리방법을 개발하고자 한다.

재료 및 방법

1. Biopolymer film 특성 조사

알긴산 필름을 만들기 위하여 1, 2% alginate(Kanto Chemical Co. 1급) 용액을 0.1% CaCl₂ 용액에 50:50으로 섞었다. Chitosan film의 경우는 0.5% acetic acid에 chitosan(Showa Chemical Co. 1급)을 각각 1, 2, 3% 되게, pullulan film의 경우는 pullulan(Tokyo Kasei Kogyo Co. 1급)을 2, 4, 6% 되게 넣었다. 각각의 용액을 사각 petri dish (12 × 12 cm)에 casting 하여 항온항습기(25℃, 50%RH)에서 건조시켰다. 필름 제조시 glycerol 등의 가소제를 alginate(2%), chitosan(2%), pullulan(4%) 필름 100 mL 당 200 μ l가 되도록 조정하여 첨가하였다.

2. 취반 조건

쌀 250 g을 1 시간 수침하고 건져서 전기밥솥(3인분, 0.5L, Cuckoo) 또는 전기압력밥솥(6인용, 1.08L, Cuckoo)에 넣고 취반수로 200 mL의 증류수를 사용하여 밥을 지었다. 1차 취반 후 밥을 골고루 섞어 추가로 7분간 가열(뜸)하였다. 수침시, 취반시, 또는 취반 후에 코팅제를 처리하였다.

3. 코팅 조건

쌀 또는 미반(밥)에 코팅제로 sodium alginate, 응고제로 calcium chloride 또는 calcium lactate를 사용하고 처리시기, 방법을 달리하였다.

가. 수침시 코팅제 - 취반시 응고제 처리

쌀을 1~2% sodium alginate 용액에서 1시간 수침하고 35~40℃ dry oven에서 24 시간 건조한 후에 1~3% CaCl₂ 용액의 취반수(쌀의 무게의 1.3배량)에 넣어 밥을 지었다.

나. 취반시 코팅제 - 취반후 응고제 처리

쌀을 1~2% sodium alginate 용액에 1 시간 수침하고 취반수로 동일 농도의 sodium alginate를 사용하여 밥을 지은 후에 미반을 1~3% CaCl₂ 용액에 10분 담금하여 응고시켰다.

다. 취반 후 코팅제 - 응고제 처리

쌀을 1 시간 수침하고 밥을 지은 후에 밥알을 코팅제인 2% alginate - soybean oil 혼합용액에 담아 코팅액을 묻힌 후에 2~10% CaCl₂ 또는 8~20% calcium lactate 용액에서 10분간 침지, 응고시켰다.

4. 분석

기계적 물성: 제조한 biopolymer film을 25℃, 50%RH의 항온항습기에서 3 일 간 저장하여 conditioning한 후에 Instron(Model 1125, Instron Engineering Corp., Canton, USA)을 사용하여 표준방법(ASTM D882-88)에 따라 인장강도(tensile strength)와 신장률(elongation)을 측정하였다. Grip 간의 거리는 50 mm, cross-head 속도는 500 mm/min로 조정되었다.

투습도(water vapor permeability): 표준방법(ASTM E-96-90)에 따라 cup method(Park, S.Y. et al. 1998)를 사용하여 측정하였다. 투습 컵에 16 mL의 증류수를 넣고 biofilm으로 덮은 후, 25℃, 50%RH 항온항습기에 넣어서 12 시간 동안 안정화시킨 후, 2 시간 간격으로 투습 컵의 무게를 측정하였다.

수분흡수율: 취반 직후의 미반(5 g)을 glass filter(70 mL, $\phi 45 \mu\text{m}$)에 담아 50 mL의 증류수로 채우고 20, 40, 60 분 후에 늘어난 무게를 측정하여 백분율로 나타내었다.

수분복원율: 40℃에서 7 시간 건조한 취반미 5 g을 glass filter(70 ml, $\phi 45$

μm)에 넣고 70°C의 증류수 50 mL를 채운 뒤, 0, 10, 30, 60, 90 분 후에 늘어난 무게를 측정하여 백분율로 나타내었다.

텍스처: 이 등(Lee, Y. J. et al. 1995)은 쌀알의 조직감 측정은 낱알방법 보다 블록방법이 정확도와 재현성에서 월등히 우수하다고 밝혀 블록방법으로 측정하였다. 즉, 미반을 5 g 취하여 원반(5 cm ϕ ×3 cmH)으로 성형하고 물성을 텍스처 분석기(TA-XT2, Texture Analyser, U.S.A)로 측정하였다.

안정성: 가열, pH, 저장기간에 따른 안정성을 온전밥알율과 탁도로 비교하였다. 코팅된 밥알을 증류수로 헹궈낸 후에 10 mL의 증류수가 담긴 30 mL glass vial 에 20알씩 나누어 넣고 15 분간 고압살균(121°C, 15 분)하여 25°C에서 4주 동안 저장하였다. 초기 pH는 0.1 M citric acid와 0.1 M NaOH를 이용하여 4~7로 조정하였다. 고압살균 직후 또는 저장 중에 vial에서 밥알을 꺼내어 막이 터지지 않고 모양이 고른 개체 수를 세어 백분율로 나타내고(Ko, H. Y. et al. 1990) 각각의 vial에서 여액을 채취하여 660 nm에서 탁도를 측정하였다.

칼슘염 함량: 염소정량 방법인 Mohr 법에 준하여 실시하였다. 즉, 시료용액 10 mL를 100 mL 삼각 플라스크에 취하고 10% K₂CrO₄ 지시약 1 mL를 가하여 0.1N AgNO₃ 표준용액으로 적정하였다. 염소 함량을 CaCl₂로 환산하였다.

관능검사: 22명의 여대생을 표본으로 코팅 미반과 비코팅 미반의 맛과 경도, 그리고 코팅미반을 사용하여 제조된 따로국밥[(주)알긴플러스 제조]의 외관과 맛의 선호도를 이점비교법으로 평가하였다.

결과 및 고찰

1. Biopolymer film의 기계적 특성과 투습도

제조된 biofilm의 특성은 Table 1과 같다. 두께는 biopolymer의 농도가 높아질수록 증가하여 2% 농도일 때 alginate, pullulan, chitosan 필름은 각각 24.13 μm , 39.40 μm , 65.50 μm 의 두께를 나타냈다. 물리적 변형, 강성 등의 성질을 나타내는 인장강도와 신장율에서 alginate와 pullulan 필름은 biopolymer의 농도가 높아짐에 따라 인장강도와 신장율이 높아지는 반면 chitosan 필름은 거의 변화가 없었다. 투습도는 필름의 두께 증가에 따라 수분투과도가 증가하였는데 그 이유는 필름의 두께가 증가할수록 물질이동에 대한 필름의 저항성이 커져 측정컵 내부 필름표면의 수증기 분압이 증가하기 때문인 것으로 보고 되고 있다.

Biopolymer 용액에 가소제인 glycerol을 첨가하면 Table 2와 같이 필름의 인장강도가 감소하고 신장률이 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 필름의 수분투과에 대한 차단성은 가소제의 첨가에 따라 증가하는 것으로 나타났다.

Table 1. Mechanical properties and water vapor permeability (WVP) of alginate, pullulan and chitosan films

Biopolymer	Conc. (%)	Thickness (μm)	Tensile strength (Mpa)	Elongation (%)	WVP ($\text{ng}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$)
Alginate	1	12.70 \pm 1.29	59.61 \pm 14.43	2.88 \pm 0.50	0.14 \pm 0.02
	2	24.13 \pm 3.58	77.30 \pm 34.43	4.33 \pm 1.22	0.21 \pm 0.06
Pullulan	2	39.40 \pm 14.20	43.85 \pm 11.83	3.86 \pm 0.87	0.17 \pm 0.03
	4	81.83 \pm 25.35	48.66 \pm 6.59	4.19 \pm 0.72	0.46 \pm 0.01
	6	39.02 \pm 24.66	49.77 \pm 3.61	4.60 \pm 0.56	0.57 \pm 0.08
Chitosan	1	24.00 \pm 3.22	67.07 \pm 15.77	4.17 \pm 1.01	0.26 \pm 0.04
	2	65.50 \pm 6.94	67.41 \pm 7.75	4.65 \pm 1.18	0.51 \pm 0.01
	3	107.44 \pm 19.08	64.63 \pm 10.81	4.66 \pm 0.85	0.61 \pm 0.12

Table 2. Mechanical properties and water vapor permeability (WVP) of alginate, pullulan and chitosan films plasticized with glycerol

Biopolymer	Glycerol (%)	Thickness (μm)	Tensile strength (Mpa)	Elongation (%)	WVP ($\text{ng}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$)
Alginate	0	27.70 \pm 5.25	75.62 \pm 6.29	5.69 \pm 0.72	0.26 \pm 0.02
	0.4	37.80 \pm 6.42	43.26 \pm 7.86	23.16 \pm 3.76	0.38 \pm 0.01
Pullulan	0	90.00 \pm 11.81	61.15 \pm 8.58	4.63 \pm 0.61	0.59 \pm 0.03
	0.4	96.70 \pm 28.60	16.50 \pm 6.51	26.37 \pm 15.68	0.66 \pm 0.02
Chitosan	0	64.80 \pm 13.18	64.23 \pm 6.65	4.96 \pm 0.05	0.54 \pm 0.01
	0.4	69.40 \pm 10.27	32.20 \pm 3.19	10.16 \pm 3.55	0.62 \pm 0.04

2. 코팅 미반의 제조 최적화

가. 수침시 코팅제 - 취반시 응고제 처리 효과

쌀을 alginate 용액에서 수침하고 취반시에 칼슘염을 첨가하여 지은 미반의 코팅 안정성을 조사하였다.

1) Alginate 농도

수분복원성 : Alginate 농도에 따른 건조미반의 수분복원율을 조사한 결과 Table 3과 같이 alginate 농도 1.0, 1.3, 1.5%에서 효과를 기대할 수 있었으며 응고제인 CaCl_2 의 농도가 높을수록 복원성이 좋음을 알 수 있었다. Alginate와 응고제의 농도가 높다고 해서 무조건 그 효과가 좋은 것은 아니었다. 2% alginate와 2% CaCl_2 에서는 전부는 아니지만 그 효과가 오히려 적음을 알 수 있었다. 대체적으로 CaCl_2 농도가 낮을수록 복원성이 좋고 일정 농도의 CaCl_2 에서는 alginate 농도가 낮을수록 복원성이 좋았다. 이들 코팅구의 복원성은 control 인 일반 취반미보다 전부 높은 경향을 보였다.

Texture : Table 4와 같이 코팅 미반의 texture는 alginate 농도가 높을수록 증가하는 경향을 보이거나 3% CaCl_2 처리구에서는 오히려 반대 경향을 보였다. Gumminess는 2% alginate로 코팅한 미반에서 가장 높았으며 chewiness 또한 같은 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 alginate 코팅 농도와 상관없이 1% CaCl_2 에서 그 경향이 큼을 알 수 있었다.

2) Alginate - CaCl_2 농도

수분복원성 : Alginate와 칼슘염의 농도에 따른 건조 코팅미반의 복원율은 Table 5와 같이 alginate 0.5% 농도에서 1% CaCl_2 로 응고한 미반에서 가장 크고 반면에 2% alginate로 코팅한 미반은 복원정도가 낮았다.

Texture : 1, 2% CaCl₂를 처리한 미반의 springiness와 chewiness는 Table 6과 같이 0.5% alginate 코팅 미반에서 크고 4% CaCl₂를 처리한 미반에서는 2% alginate로 코팅한 것이 높은 값을 나타내었다. Hardness는 1, 2, 4% CaCl₂ 모두 2% alginate로 코팅한 미반이 가장 컸으며 adhesiveness는 2% alginate로 코팅한 미반 중 1%, 4% CaCl₂로 처리한 것이 가장 낮았다. Cohesiveness는 낮은 농도의 alginate 코팅에서는 1% CaCl₂ 처리구가 높은 값을 나타내었으며 높은 농도의 alginate 코팅 처리구에서는 4% CaCl₂에서 높았다. Gumminess 또한 cohesiveness와 비슷한 경향을 보였다.

수분흡수성 : Table 7과 같이 대체적으로 1% CaCl₂에서 수분흡수가 많았으며 alginate 농도가 1.5%까지는 수분이동이 적는데 반해 2%일 때는 수분이동이 많음을 알 수 있다. 즉, 높은 농도의 alginate로 미반을 코팅하면 안정성이 떨어짐을 알 수 있었다.

열안정성 : Alginate와 칼슘염의 농도에 따른 코팅 미반의 열안정성은 Table 8과 같이 121℃에서 전체적으로 떨어졌으며 그 중 2% CaCl₂로 처리한 미반이 가장 나은 경향을 보였다. 실온에서는 alginate의 농도가 높을수록 코팅 안정성이 낮았으며 100℃에서는 0.5~2% CaCl₂로 처리한 미반이 낮은 농도의 alginate 코팅 미반보다 안정성이 낮았다. 그러나 4% CaCl₂로 처리한 미반은 오히려 그 반대 경향을 보였다.

나. 취반시 코팅제 - 취반후 응고제 처리

취반 후에 alginate를 첨가하여 지은 밥에 칼슘염을 처리한 미반의 코팅 안정성을 조사하였다.

수분복원성 : 코팅 미반의 복원성은 Table 9와 같이 2% CaCl₂ 처리구에서 떨어졌으며 이는 alginate 농도가 높을수록 낮았다. 반대로 1% CaCl₂로 처리 미반은 alginate 코팅 농도가 낮을수록 복원성이 높았다.

수분흡수성 : 코팅 미반의 수분이동은 Table 10과 같이 1.5% alginate - 1% CaCl₂ 처리구에서 크나 전체 수분 흡수량은 낮음을 알 수 있다. 2% CaCl₂는 1% alginate로 코팅할 때 수분이동 정도와 흡수량이 가장 적었다. 전체 수분흡수량은 2% CaCl₂로 처리한 미반이 가장 적었다.

열안정성 : Table 11과 같이 온도와 상관없이 2% alginate로 코팅한 미반이 열안정성이 좋은 편이었으며 실온에서는 1% CaCl₂ 처리 미반이 열에 안정하였다. 열을 가했을 경우 2% CaCl₂로 처리한 미반이 더 열에 안정함을 알 수 있었다.

다. 취반후 코팅제-응고제 처리 효과

취반 후의 미반을 alginate로 코팅하고 칼슘염으로 응고시키되 이 과정을 2회 반복하여 실시하고 증류수에 넣어 고압살균한 후에 미반의 특성을 조사하였다.

1) Alginate 농도

Alginate 농도를 달리하여 1, 2회 코팅(2% CaCl₂)한 미반의 안정성을 조사한 결과 Table 12와 같이 1회 코팅구에서 온전밥알율은 alginate의 농도에 관계없이 모두 0%였으며 alginate 농도가 높을수록 탁도가 낮았다. 2회 코팅에서는 alginate 농도가 2.0% 일 때 30%의 온전밥알율을 보였다. 따라서 2.0% alginate에서 2회 코팅이 적합한 것으로 판단되었다.

2) 칼슘염의 농도

1.5% alginate로 코팅한 밥알을 CaCl₂ 농도를 달리하여 1, 2회 코팅한 미반의 안정성을 조사한 결과 Table 13과 같이 2회 코팅 중 8.0% CaCl₂에서 가장 높은 온전밥알율(77%)과 낮은 탁도를 보였다.

3) 식용유의 첨가 효과

식용유의 농도 : 코팅액으로 alginate와 soybean oil을 첨가하여 1회, 2회 반복 코팅을 실시하고 8.0% CaCl_2 에서 응고시켜 고압살균한 후에 미반의 안정성을 조사한 바 Table 14와 같이 1회 코팅구에서는 alginate와 식용유의 농도를 높여도 기대할 만한 효과가 나타나지 않았으나 2회 코팅구에서 그 효과가 현저하여 2.0% 농도에서 90%의 높은 온전밥알율과 0.043의 낮은 탁도를 보여 2회 반복 코팅이 바람직한 것으로 판단되었다.

식용유의 종류 : Alginate와 식용유의 농도를 2% 하되 식용유의 종류를 다르게 첨가하여 2회 코팅된 미반의 안정성을 조사한 결과 Table 15와 같이 soybean oil 첨가구는 90% 이상의 온전밥알율을 보인 반면 cottonseed oil, corn oil, olive oil 첨가구는 67 - 68%를 보여 첨가 식용유로 soybean oil이 가장 적합한 것으로 나타났다.

4) 응고제의 종류와 농도 효과

Alginate와 soybean oil을 각각 2.0% 농도로 배합하여 코팅한 후 CaCl_2 종류와 농도를 다르게 하여 미반의 안정성을 조사한 결과 Table 16과 같이 CaCl_2 는 8.0%에서 현저하게 우수하여 83%의 온전밥알율과 0.209의 탁도를 보였으며 calcium lactate는 농도가 높을수록 우수하여 16%에서 85.5%의 온전밥알율과 0.072의 탁도를 보였다. 다만 calcium lactate는 40℃ 이상의 열을 가하여야 용해가 되는 취급상의 문제가 있다.

5) 염화칼슘 함량

코팅 미반의 쓴맛은 여분의 CaCl_2 에 기인한다. 따라서 반응에 관여하지 않은 여분의 CaCl_2 를 제거하기 위한 방법으로 증류수에 120분까지 담가 고압살균 직전, 직후에 담금액에 포함된 CaCl_2 를 정량하였다. Fig. 1과 같이 코팅미반은 15분 담금으로 미반에 붙은 CaCl_2 가 대부분이 이탈되었고 그 후부터는 이탈이 서서히

진행되었다. 각 각의 담금구를 고압살균하여 바로 액중의 CaCl_2 함량을 조사한 결과 코팅 직후에 담금하지 않고 고압살균하더라도 많은 양의 CaCl_2 가 가열중에 이탈됨을 알 수 있었다. 즉, 코팅미반의 CaCl_2 가 15분 침지로서 충분히 제거되는 것으로 판단되었다.

Table 3. Effect of calcium chloride on the water restitution of boiled rice coated with sodium alginate

(unit : %)

CaCl ₂ (%)	Alginate (%)	Soaking time (min)			
		10	30	60	90
0.0	0.0	182	297	373	373
1.0	0.4	276	456	358	564
	0.7	174	382	479	500
	1.0	180	358	440	492
	1.3	180	352	448	502
	1.5	220	352	141	476
	2.0	204	380	454	490
1.5	0.4	304	466	600	676
	0.7	168	312	563	572
	1.0	188	390	446	466
	1.3	190	336	440	474
	1.5	200	288	406	476
	2.0	216	344	384	448
2.0	0.4	306	410	178	528
	0.7	186	362	622	635
	1.0	180	380	460	461
	1.3	196	334	488	502
	1.5	184	330	422	444
	2.0	178	326	410	460

Table 4. Effect of calcium chloride on texture of boiled rice coated with sodium alginate

CaCl ₂ (%)	Alginate (%)	Textural properties					
		Hard.(g)	Adhes.	Sprin.	Cohes.	Gumm.	Chew.
0.0	0.0	218	-21.75	0.76	0.45	99	76.8
1.0	0.4	260	-23.46	0.72	0.40	104	75.6
	1.0	247	-16.75	0.73	0.42	126	89.4
	1.5	324	-9.32	0.72	0.40	132	97.2
	2.0	402	-21.47	0.75	0.43	177	133.6
2.0	0.4	191	-5.33	0.69	0.41	81	56.5
	1.0	266	-1.40	0.71	0.40	108	77.7
	1.5	248	-0.64	0.70	0.41	101	71.0
	2.0	367	-9.70	0.77	0.47	173	135.2
3.0	0.4	201	-4.42	0.68	0.47	91	59.6
	1.0	270	-6.12	0.72	0.41	111	80.5
	1.5	279	-6.00	0.69	0.40	124	83.7
	2.0	304	-6.87	0.72	0.42	137	85.8

Table 5. Effect of calcium chloride on the restitution of boiled rice coated with sodium alginate

(unit : %)

CaCl ₂ (%)	Alginate (%)	Soaking time (min)			
		10	30	60	90
0.0	0.0	270	420	490	560
0.5	0.5	260	420	490	550
	1.0	240	370	460	550
	1.5	250	360	450	500
	2.0	240	340	410	480
1.0	0.5	280	430	520	580
	1.0	250	370	480	540
	1.5	240	390	450	490
	2.0	250	370	430	450
2.0	0.5	240	320	430	560
	1.0	260	380	500	520
	1.5	240	400	480	510
	2.0	230	330	410	450
4.0	0.5	250	370	460	510
	1.0	250	390	480	520
	1.5	250	350	450	480
	2.0	230	320	380	430

Table 6. Effect of calcium chloride on textural properties of boiled rice coated with sodium alginate

CaCl ₂ (%)	Alginate (%)	Textural properties					
		Hard.(g)	Adhes.	Sprin.	Cohes.	Gumm.	Chew.
0.0	0.0	318.0	-34.86	0.64	0.24	75.2	49.5
1.0	0.5	360.6	-46.3	0.70	0.28	99.5	71.2
	1.0	389.0	-61.3	0.63	0.27	103.5	66.4
	1.5	324.9	-70.9	0.56	0.24	77.0	43.9
	2.0	460.6	-70.1	0.50.	0.21	96.6	48.7
2.0	0.5	366.9	-30.7	0.68	0.23	52.3	45.6
	1.0	309.7	-39.5	0.63	0.25	65.9	38.2
	1.5	293.8	-33.9	0.62	0.24	67.7	38.2
	2.0	486.8	-28.5	0.60	0.24	69.5	42.0
4.0	0.5	319.4	-15.8	0.52	0.21	62.0	36.3
	1.0	322.7	-14.2	0.52	0.20	65.5	32.8
	1.5	381.6	-23.3	0.59	0.21	88.4	50.0
	2.0	451.6	-54.6	0.60	0.27	122.2	63.2

Table 7. Effect of calcium chloride on the water uptake of boiled rice coated with sodium alginate

(unit: %)

CaCl ₂ (%)	Alginate (%)	Soaking time (min)		
		20	40	60
0.0	0.0	210	294	258
0.5	0.5	218	266	272
	1.0	222	234	236
	1.5	206	236	236
	2.0	156	202	204
1.0	0.5	202	248	548
	1.0	218	226	228
	1.5	190	212	212
	2.0	208	218	220
2.0	0.5	222	234	236
	1.0	190	212	212
	1.5	200	246	248
	2.0	130	224	224
4.0	0.5	210	236	238
	1.0	204	212	212
	1.5	184	234	236
	2.0	192	218	220

Table 8. Stability of boiled rice coated with sodium alginate after heating

CaCl ₂ (%)	Alginate (%)	Turbidity (A _{660nm})		
		Room temp.	100 (°C)	121 (°C)
0.0	0.0	0.70	0.62	2.10
0.5	0.5	0.67	0.30	2.02
	1.0	0.25	1.23	2.10
	1.5	0.24	1.46	2.10
	2.0	0.21	0.57	2.12
1.0	0.5	0.65	1.79	2.35
	1.0	0.33	0.66	2.07
	1.5	0.24	0.45	2.34
	2.0	0.30	0.37	2.30
2.0	0.5	0.20	2.00	1.58
	1.0	0.24	1.86	1.30
	1.5	0.30	0.49	1.77
	2.0	0.24	0.62	1.92
4.0	0.5	0.51	0.37	2.11
	1.0	0.25	0.41	1.68
	1.5	0.13	0.40	1.64
	2.0	0.17	0.74	1.83

Table 9. Effect of alginate concentration on water restitution of boiled rice (unit : %)

CaCl ₂ (%)	Alginate(%)	Soaking time (min)			
		10	30	60	90
1.0	1.0	162	202	234	262
	1.5	160	206	236	272
	2.0	162	204	252	268
2.0	1.0	108	152	182	218
	1.5	106	132	172	194
	2.0	96	138	164	184

Table 10. Effect of alginate concentration on water uptake of boiled rice (unit : %)

CaCl ₂ (%)	Alginate(%)	Soaking time (min)		
		20	40	60
1.0	1.0	70	70	70
	1.5	22	30	32
	2.0	68	72	80
2.0	1.0	28	30	34
	1.5	36	48	54
	2.0	20	34	40

Table 11. Effect of alginate concentration on stability of boiled rice coated with alginate after heating

CaCl ₂ (%)	Alginate(%)	Turbidity (A _{660nm})		
		Room temp.	100 (°C)	121 (°C)
1.0	1.0	0.14	0.40	0.53
	1.5	0.09	0.23	0.38
	2.0	0.05	0.11	0.36
2.0	1.0	0.10	0.22	0.40
	1.5	0.24	0.46	0.50
	2.0	0.09	0.12	0.28

Table 12. Effect of alginate concentration on the stability of boiled rice coated with alginate

Concentration of alginate (%)	Single coating		Double coating	
	Intactness (%)	Turbidity (A_{660nm})	Intactness (%)	Turbidity (A_{660nm})
0.0	0	1.746	0	1.273
1.0	0	1.749	1	0.442
1.5	0	1.654	6	0.253
2.0	0	1.626	30	0.180

Table 13. Effect of concentration of calcium salt on the stability of boiled rice coated with alginate and autoclaved in water

Concentration of $CaCl_2$ (%)	Single coating		Double coating	
	Intactness (%)	Turbidity (A_{660nm})	Intactness (%)	Turbidity (A_{660nm})
0.0	0	1.283	0	1.263
2.0	0	1.136	30	0.180
4.0	0	1.161	51	0.095
6.0	1	1.063	70	0.054
8.0	2	1.090	77	0.042
10.0	3	1.057	72	0.052

Table 14. Effect of soybean oil on the stability of boiled rice coated with alginate

Concentration of alginate and soybean oil (%)	Single coating		Double coating	
	Intactness (%)	Turbidity (A _{660nm})	Intactness (%)	Turbidity (A _{660nm})
1.0 : 1.0	0	0.696	10	0.202
1.5 : 1.5	1	0.588	35	0.165
2.0 : 2.0	4	0.503	90	0.043

Table 15. Effect of various edible oils on the stability of boiled rice coated with alginate

Kind of edible oil	Intactness (%)	Turbidity (A _{660nm})
Soybean	92	0.059
Cottonseed	66	0.129
Corn	67	0.077
Olive	66	0.073

Table 16. Effect of concentration and type of calcium salt on the stability of boiled rice coated with alginate and autoclaved in water

Coagulant		Stability	
Type	Concentration (%)	Intactness (%)	Turbidity ($A_{660\text{nm}}$)
CaCl ₂	2	44	0.509
	4	48	0.448
	6	49	0.465
	8	83	0.209
	10	58	0.517
Calcium lactate	8	28	0.254
	10	68	0.143
	12	83	0.102
	16	85	0.072
	20	78	0.116

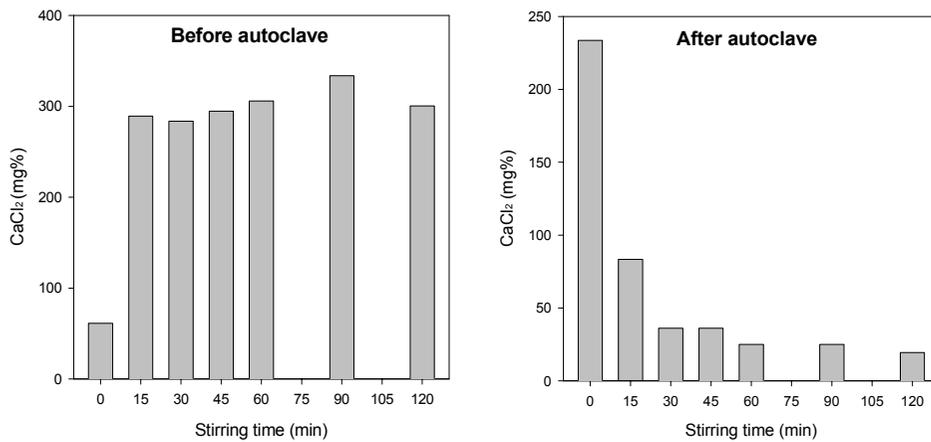


Fig. 1. Content of calcium chloride in stirring water of boiled rice coagulated with 8% CaCl₂ after coating with alginate.

3. pH 및 부재료의 첨가에 따른 코팅미반의 특성

가. 담금액의 pH

코팅미반 담금액의 초기 pH에 따른 안정성을 조사한 결과 Table 17과 같이 산성에 가까울수록 코팅 막의 손상 정도가 심하고 pH 5-6의 약산성에서 코팅의 손상 정도가 가장 적은 경향을 보였으며 그 이상의 pH에서는 다시 코팅 막의 손상정도가 늘어나는 경향을 보였다.

나. 조미료

미반이 주재료가 되어 즉석식품으로 발전될 수 있는 탕류, 죽류, 덮밥류 등은 조리과정에서 설탕, 참기름, 고춧가루, 간장, 소금 등의 부재료를 첨가하게 되므로 이들 조미료가 코팅 미반의 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 코팅미반은 soybean을 첨가하여 2회 코팅 방식으로 제조되었다.

Table 18과 같이 설탕, 참기름, 고춧가루의 첨가는 코팅미반의 안전성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 참기름과 고춧가루는 용액 자체의 탁도가 매우 높았으나 고압살균으로 현저하게 감소되었다. 소금의 경우는 고농도에서 코팅미반의 온전밥알율이 현저하게 낮아지는 경향을 보였다.

Table 17. Effect of pH on the stability of boiled rice coated with alginate and soybean oil

pH	Intactness (%)	Turbidity ($A_{660\text{nm}}$)
3	57	0.151
4	73	0.081
5	88	0.043
5.76*	92	0.054
6	89	0.040
7	67	0.058

*Distilled water

Table 18. Effect of seasonings on the stability of boiled rice coated with alginate and soybean oil

Seasonings		Stability	
Type	Conc.(%)	Intactness (%)	Turbidity (A_{660nm})
Sugar	0.0	83	0.104
	0.5	89	0.084
	1.0	87	0.089
	2.0	79	0.123
Sesame oil	0.0	81	0.112
	0.5	86	0.094
	1.0	79	0.136
	2.0	80	0.107
Powdered red pepper	0.0	84	0.087
	0.5	84	0.109
	1.0	78	0.110
	2.0	79	0.195
Salt	0.0	82	0.096
	1.0	59	0.101
	2.0	83	0.083
	3.0	51	0.143
	4.0	34	0.123
Soybean sauce	0.0	82	0.105
	0.5	85	0.068
	1.0	87	0.072
	2.0	80	0.108

4. 코팅미반의 저장성

코팅미반을 25℃에서 4주 동안 저장하면서 안정성을 조사한 바, Fig. 3과 같이 온전밥알율은 4주 동안 큰 변화를 보이지 않았으며 코팅 불완전(터진) 밥알이 증류수에서 점차 불어나 탁도가 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

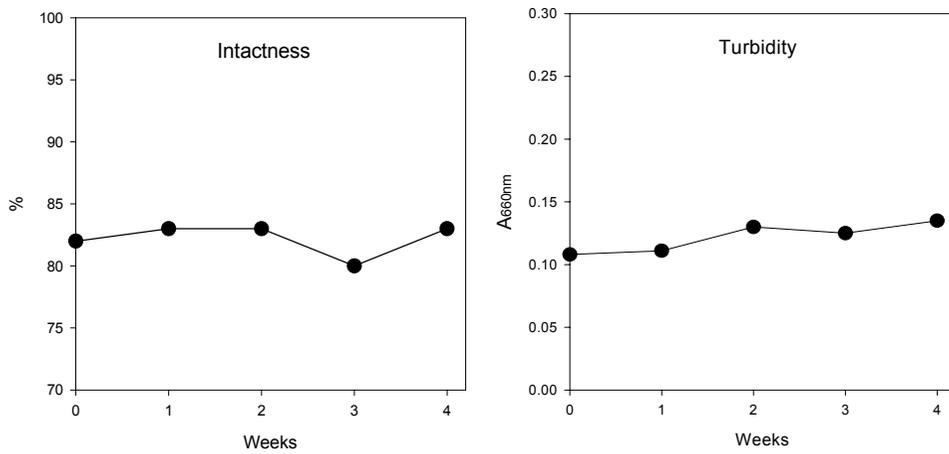


Fig. 2. Stability of boiled rice coated with alginate and soybean oil during storage at room temperature.



Fig. 3. Appearance of boiled rice coated with alginate and soybean oil immediately after autoclaving. Left : non-coated, right : coated.

5. 코팅미반의 관능특성

Texture : 비코팅미반, soybean oil 첨가 비코팅미반, soybean oil을 첨가한 코팅하고 고압살균한 미반의 texture를 조사한 바 Table 19와 같이 대두유 첨가로 hardness와 cohesiveness, gumminess, chewiness가 증가하였는데 이는 수분을 적게 첨가하여 밥을 지은 원인으로 해석된다. Alginate-CaCl₂로 코팅한 미반의 cohesiveness와 guminess, chewiness는 현저하게 감소하였다. 고압살균은 미반의 cohesiveness를 현저하게 감소하였는데 hardness의 감소로 texture 측정 시 코팅 밥이 뭉개져서 adhesiveness의 증가가 두드러졌다.

관능조사 : 비코팅 미반과 코팅미반의 단단함과 쓴맛을 이점비교 검사한 결과 코팅미반이 1% 유의수준에서 단단함과 쓴맛을 보였다. 두 시료의 선호도는 외관에서 유의적 차이가 없고 맛에 있어서는 5% 유의수준에서 보통 또는 먹을만하다고 판정되었다.

Table 19. Textural properties of boiled rice coated with alginate and soybean oil

Boiled rice	Textural properties					
	Hard. (g)	Adhes .	Sprin. .	Cohes .	Gumm .	Chew. .
Non-coated w/o soybean oil	4706	-47.7	0.60	0.48	2241	1333
w/ soybean oil	12720	-21.8	0.81	0.71	8967	7257
Coated before autoclaving	11983	N/A	0.88	0.32	3843	3362
after autoclaving	10974	-74.1	0.68	0.40	4395	2989

결 론

즉석식품용 미반을 개발할 목적으로 코팅 소재로 생고분자의 알긴산염을, 응고제로 칼슘염을 선택하여 미반(밥)을 코팅하고 코팅미반의 물고 열에 대한 안정성을 증가시키는 최적 조건을 조사하였다. 쌀로 밥을 지을 때 코팅 시기는 [수침시 코팅제 - 취반시 응고제 처리방식]이나 [취반시 코팅제 - 취반후 응고제 처리방식]보다 [취반후 코팅제 - 응고제 처리방식]이 더 우수하였으며 이 때 알긴산염의 농도는 2%, 칼슘염의 농도는 염화칼슘 8%, 젖산칼슘 16%가 가장 효과적이었다. 코팅시에 대두유, 올리브유, 옥수수기름, 목화씨기름 등의 식용유를 첨가하면 코팅미반의 안정성이 현저하게 증가하였다. 코팅미반은 약산성 내지 중성에서 안정하고 설탕, 고춧가루, 참기름 등의 조미료 첨가로 영향을 받지 않았다. 그러나 소금은 낮은 농도에서도 미반의 안정성을 현저하게 감소시키고 간장은 다량의 소금을 함유함에도 불구하고 큰 영향을 받지 않았다. 최적조건하에서 코팅된 미반은 고압살균에서도 80% 이상의 온전밥알율을 보였으며 4주 저장중에 거의 분해되지 않았다. 따라서 코팅미반을 사용하면 즉석식품의 제조가 가능할 것으로 보인다. 다만 국밥을 만들 때 식염이 일부 코팅 물질을 분리하고 분리된 코팅 물질(겉질)이 미관을 저해하므로 이에 대한 보완연구가 필요하다고 생각된다.

제 2 절 : 생고분자 코팅소재의 개발과 기능성 부여

(협동과제 : 고려대학교 박현진)

서 론

최근에 싹을 틔운 발아현미가 개발되고 발아현미는 소화흡수가 좋을 뿐만 아니라 싹이 날 때 각종 비타민, 아라비녹실란, 감마-아미노부티르산 등의 유용성분이 증가하는 것으로 알려져 있다. (Nakagawa, K. and A. Onota 1996, Oh, S. H. and W. G. Choi 2000) 또한 식물 종자의 발아 시 phytase 증가로 피틴산과 칼슘을 비롯한 각종 무기물이 분리되면서 이들 무기물의 체내 흡수성도 높아질 수 있는 것으로 알려져 있다. (Bartnick, M. and J. Szafranska 1987, Laboure, A. M. et al. 1993) 최근 천연항균물질과 천연색소, 향, 기능성 약리물질이 함유되어 있는 천연물을 이용하여 발아현미를 제조하는 법이 연구되어 있고(Lee, S.W. et al 2002), 키토산액을 침지액으로 사용하면 γ -aminobutyric acid(GABA) 함량이 증진된 발아현미를 얻을 수 있음이 보고 되었다. (Oh, S. H. and W. G. Choi 2000)

키토산은 인체에 무해한 생분해성 천연고분자 물질로서 그 자체가 항균력을 갖고 있으며 (Kim, S. K. 1997, Lee, S. J. et al. 1996) 식물에 사용할 경우 chitinase의 생성유도작용 등 식물체의 자기보호기능 향상효과가 있는 것으로 알려져 있다. (Hirano, S. et al. 1990, Roby, D. et al. 1987) 키토산은 식품, wound healing, tissue repair 같은 의료용 소재로도 사용되고 있으며 gene delivery 같은 다양한 산업에 이용되고 있다. (M. Lavertu, Z. et al. 2003) 이러한 기능들은 키토산의 분자량과 농도에 따라 달라진다. (Kumar MNVR 2000)

Elicitor란 80년대 초반부터 알려지기 시작된 것으로 식물에 있어서 식물의 여러 가지 방어 기작을 증가시키는 모든 분자라고 정의될 수 있다. Elicitor에는 단백질, 지방산, 탄수화물 등 여러 가지 종류가 있으며, 최근 키토산이 elicitor로 활용될 수 있음을 보고한 논문이 발표되었다. (Oh, S. H. et al. 2000, Oh, S. H. 2003) 키토산은

elicitor로 사용되었을 때 여러 종류의 식물에서 성장을 촉진하기도 하고 외부 병원균에 대한 저항성을 증가시킨다는 것이 보고 되어 있다. 키토산의 항균작용은 세포 표면의 음전하를 띠고 있는 macromolecule과 키토산이 결합하여 세포의 막 활성을 저해하여 미생물을 사멸시킨다는 주장(Young, D. H. et al. 1983, Young, D. H. and Kauss, H 1983, Ralston, G. B. et al. 1964, Leuba, S. et al. 1985, Siegel, S. M. and Daly, O. 1972)과 키토산이 미생물의 DNA와 결합하여 mRNA 형성과 단백질 형성을 저해한다는 주장(Hadwiger, L. A. et al. 1985, Hadwiger, L. A. et al. 1984, Wagomer, W. et al. 1983)이 있다

재료 및 방법

1. 시약 및 기구

분자량이 서로 다른 3 종류의 chitosan(A, B, C)은 Aldrich에서, sodium alginate는 Kanto Chemical Co. Inc에서, L-glutamic acid와 calcium chloride는 Duksan Pure Chemical. Co. Ltd에서 구입하였다. 그 외 시약들은 특급제품을 사용하였다. GABA(γ -aminobutyric acid) 분석을 위한 HPLC는 Hewlett Packard 1100 series 를 사용하였다.

2. 현미의 발아와 chitosan 처리

현미는 2003년 가을에 수확한 현미를 (주)미력에서 제공받아 사용하였다. 제공받은 현미는 실험에 사용하기 전까지는 4℃에서 밀봉하여 보관하였다. 현미의 발아 조건은 오(Oh, S. H. et al. 2002)의 방법을 약간 변형하였다. 시판 현미 20 g을 3회 수세한 후 투명한 플라스틱 용기(134x134x88 mm)에 담아 적정 수분(100 mL)과 30℃의 온도 조건으로 incubator에서 72시간 발아시켰다. 물 발아구에는 증류수를, chitosan 발아구에는 5 mM glutamic acid에 50, 75, 100 ppm(w/v)이 되게 각각 chitosan A, B, C를 용해하여 사용하였다. 발아에 사용한 각 용액들은 12시간 마다 새로 조제한 용액으로 교환해 주었다. 각 용액에서 발아된 현미를 건져내어 여과지(Watman 185 mm) 위에 펼쳐놓고 여분의 수분을 제거한 후 시료로 사용하였다.

3. 발아현미로 밥짓기(취반)

150 g의 현미를 100 ppm(w/v)의 저분자량 키토산 용액을 침지액에서 24시간 발아시킨 발아현미를 건져내어 증류수로 3번 수세한 후 표면수를 제거하고 전기밥솥에 100 mL 증류수를 넣어 취반하였다.

4. 코팅

취반 직후 모양을 그대로 유지하고 있는 밥알 300개를 핀셋으로 골라내어 100개씩 petri dish 3개에 나누어 담았다. Soybean oil 2%를 첨가한 alginate 2% 용액으로 petri dish에 골라놓은 발아현미를 한 알씩 핀셋으로 집어 코팅 액에 묻힌 후 CaCl₂ 용액 4, 6, 8%에 각각 100알씩 담갔다. 이것을 건져내어 증류수로 수세한 후 표면수가 제거되도록 건조시켰다. 이 과정을 2회 반복하였다.

5. 분석

가. 발아율 측정

발아된 현미를 건져내어 여과지(185mm, Watman)위에 펼쳐놓고 여분의 수분을 제거한 후 뿌리가 0.1 mm 이상 나온 것을 발아된 것으로 하였다. 발아율은 발아된 개체수의 백분율을 3반복 평균하여 계산(Kim, M. J. 2003) 하였고, 3 일간 24 시간마다 조사하였다.

$$\text{발아율(\%)} = \frac{\text{발아된 현미의 개수}}{\text{전체 현미의 개수}} \times 100$$

나. 백립중량(白粒重量) 측정

위의 과정과 같이 발아된 현미를 골라내어 무작위로 100개씩 무게를 재어 5반복 실험하였다. (Kim, K. et al. 1991)

다. GABA(γ -aminobutyric acid) 분석

GABA 분석법은 오(Oh, S. H. et al. 2002)와 김(Kim, M. J. 2003)의 실험방법을 수정하여 실시하였다. 현미를 발아 24, 48, 72 시간에 각각 건져내어 여과지(watman, 185 mm)에서 자연건조시켰다. 더 이상의 발아진행을 막고, 효소의 활성을 중단시키기 위해 자연건조된 발아현미를 액체질소로 얼려서 -70℃ 냉동고에서 보관하였다. GABA 분석을 위해서 얼린 발아현미를 cooking mixer(HM-308, Hanil, Korea)로

분쇄하여 500 μm 체로 쳐서 통과하는 것만 분석시료로 사용하였다. 분석 전에는 항상 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 냉동고에서 보관하였다. 발아현미 중의 GABA 함량 변화를 측정하기 위해 시료(분말)에 메탄올 : 클로로포름 : 물(12 : 5 : 3)의 혼합액을 가하여 섞어 주고, 원심분리(13,000 g, 15 min, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$)를 통하여 얻은 상층액을 0.2 μm PVDF 필터(watman, 185 mm)로 여과하여 분석에 사용하였다. GABA의 형광 유도체화를 위해 AccQ·Fluor Reagent(Waters)를 사용하였으며 이들 유도체의 분리를 위해 3.9 x150 mm AccQ·TagTM (Nova-PakTM C₁₈, Waters) column을 사용하였다. Column 으로부터 유도체를 용출시키기 위해서 Accq·Tag Eluent A(Waters)와 60% acetonitrile을 사용하였다. 농도를 아는 AABA (α -aminobutyric acid)를 internal standard로 사용하였다

라. 온전밥알 계수와 탁도 측정

Alginate 용액으로 2차 코팅된 발아현미를 증류수로 행궤낸 후 20 mL glass vial에 20알씩 나누어 담고 증류수 10 mL씩 넣어 15 분간 autoclave 처리하였다. Vial에서 발아현미를 꺼내어 밥알의 모양이 터지지 않고 온전한 것의 개수를 세고 각각의 vial에서 물을 채취해 660 nm에서 탁도를 측정하였다.

마. 텍스처 측정

텍스처 측정은 김 등(Kim, K. et al. 1991)의 방법을 약간 수정하였다. 발아 48 시간째의 현미를 건져내어 여과지(Watman, 185 mm)로 표면수를 제거한 후 $42\text{ }^{\circ}\text{C}$ 오븐에서 2 시간 30 분간 건조한 후 폴리에틸렌 봉지에 담아 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 냉장고에 보관하였다. 건조된 발아현미 18 g을 증류수로 3번 수세한 후 100 mL 비커에 넣고 1.3 배량의 증류수를 가하여 비커 윗부분을 은박지로 덮은 후에 미리 300 ml의 증류수를 넣은 전기밥솥에서 30분간 중탕가열하고 그 후에는 보온으로 버튼을 고정하였다. 취반 직후에 모양을 제대로 유지하고 있는 밥알 한 개를 핀셋으로 가볍게 집어 TA(TA-XT2, Stable Micro System, Surrey, UK)의 table 위에 올려놓고 strain (변형율) 20%, cross head speed 0.2 cm/min, 힘 5 kg, 원통형의 probe 지름 2.0 mm의 조건으로 텍스처를 측정하였다. 1 회에 20 개 이상을 측정하고 3 회 반복한 다

음 평균값으로 표시하였다. 코팅 발아현미의 텍스처도 경우도 같은 방법으로 측정하였다.

바. 필름의 제조와 물성 측정

용액의 제조 : 글루텐 (시그마 알드리치에서 구입) 용액 : 글루텐 : 글리세롤 = 7.5 : 5의 비율로 고휘분을 혼합한 후 95% 에탄올 : 증류수 = 3 : 2로 혼합한 용액과 섞은 후 NaOH를 첨가하여 pH 10에 맞춘 후 80℃에서 가열하면서 교반해준다. 감자전분 (4%) : 증류수 100ml 에 감자전분 4g, 글리세롤 1ml를 첨가한 후 90℃에서 20분간 교반하여 주었다. 감자전분 (10%) : 감자전분 10%에 글리세롤을 고휘분의 25%로 첨가 나머지는 위와 방법과 동일함.

필름의 제조 : 자체 제작한 유리판에 일정량의 용액을 붓고 오븐을 30℃로 세팅하여 하루 정도 건조시킨 후 건조된 필름을 유리판에서 떼어낸 후 물성을 측정하기 전까지는 25℃, 50% RH 항온항습기에 보관하였다.

물성 측정 : 필름 두께는: digimatic indicator (No. 99MAH007B SERIES No.543 JAPAN)를 사용하여 5군데를 잰 후 평균을 내었다. Tensile strength (TS) 와 elongation (E)는: Instron Universal Testing Machine (Model 5566, Instron Corp., Canton, Mass., U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. Initial grip separation과 cross-head speed는 각각 5 cm 와 500 mm/min ASTM standard method D 882-88(ASTM 1989)을 사용하여 TS와 E를 계산하였다. Water vapour permeability (WVP)는: Standard method E96-80 (ASTM 1987) cup method 가 사용되었다. 25℃, 50%RH chamber (Model TR-001-1 ,Jeio Tech Co., Ltd., Korea)에서 2 시간마다 컵의 무게 감소율을 측정하여 WVP correction method (Gennadios and others 1994; McHugh and others 1993)를 사용하여 WVP를 계산해내었다. 색도는 Colorflex 45/0 spectrophotometer with universal software version 3.73 (Hunter Associate Laboratory, Inc., Reston, Va, U.S.A.)을 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 코팅 소재의 특성

가. 메틸 셀룰로오즈 (methyl cellulose)

MC 2%만으로 필름을 제조한 경우 코팅용액의 점도는 높은 편이었고, 만들어진 필름은 brittle하였다. 물에 불린 후 필름의 강도는 좋은 편으로 감자전분 4%로 만든 필름과 비슷하였다. 쌀 표면에 매끄럽게 코팅되게 하기 위해 methyl cellulose 1%와 glycerol 1%를 넣어 코팅 용액을 제조한 경우 필름이 연하고 물에 담가둘 경우 swelling이 일어나 호물호물해짐을 관찰할 수 있었다.

나. 펙틴

4 g의 펙틴을 90 mL의 증류수에 녹이고 0.1 g의 CaCl_2 는 15 mL의 증류수에 녹이는 방법으로 두 용액을 따로 제조한 후 70°C 이상에서 저어주면서 가열한 후 섞었다. 혼합된 용액은 약간 노란색으로 점도는 진한 편이다. 펙틴만 들어간 필름보다는 물에 덜 녹지만 약간 찢득찢득하여 엉겨서 덩어리졌다. 필름을 만든 후 물에 넣으면 시간이 흐른 후 다 녹아버렸다. 펙틴 1% 용액의 점도는 물과 비슷하였고 연한 노란색을 띠었다. 필름 저장중 곰팡이가 발생하였고 물에 넣으면 처음에는 약간 녹았으나 오랜 시간이 경과하면 완전히 녹아버림을 알 수 있었다. 펙틴 1%에 D-sorbitol 10%를 첨가하여 코팅용액을 만든 경우 점도는 적당하였고 약간 뿌옇지만 투명한 편이었다. 코팅된 쌀로 밥을 지어서 맛을 보니 단맛이 강하였다. 펙틴이 물에 덜 녹게 하기 위해 calcium chloride를 첨가하였다.

다. 감자전분 (potato starch)

감자전분과 glycerol을 섞은 후 90°C에서 20 분간 교반하면서 가열해 주었다. 전분 4%만으로 만든 필름은 매우 brittle해서 다음 조성부터는 glycerol을 첨가하였다. 전분 4%와 glycerol 1%를 섞은 경우 용액의 점도가 높은 편이었고, 코팅

된 쌀을 건조한 후 쌀알이 많이 뭉쳐졌다. 그러나 필름형성이 잘 되고 물에 녹지 않았다. 물에 담가두면 swelling만 일어나고 잘 찢어지지 않았다. 전분 3%와 glycerol 1%를 섞은 코팅용액의 경우 점도는 약간 높았고 건조후 역시 쌀알이 뭉쳐졌다. 필름형성은 잘되고 물에 녹지 않았으나 힘을 가하면 잘 찢어졌다. 전분 2%와 글리세롤 1%를 첨가한 경우 필름 형성이 잘 되지 않았고 물에 넣었더니 다 풀어져버렸다. 전분 1%와 글리세롤 1%로 만든 코팅 용액은 물같은 점도를 보였고 만들어진 필름은 젤 같았으며 물에 다 풀어졌다.

라. 대두단백 (soy protein isolate)

대두단백 5% 용액을 제조하여 10분간 섞어준 후 NaOH로 pH 8.0에 맞춘 후 80℃에서 20분간 가열 후 20℃에서 냉각시켰다. 점도가 너무 높아 대두단백 4%와 glycerol 0.4%를 첨가하여 다시 실험하였다. 점도는 묽은 편이었으나 코팅 후 건조시키니 쌀알이 엉겨붙었고 특유의 베이지색을 띠었다. 필름은 물을 굉장히 잘 흡수하고 불투명한 베이지색을 띤다. 물에 담가두면 쭈글쭈글해지고 강도가 약하다. 무엇보다 냄새가 좋지 않았다. 장기 보관 시 곰팡이가 피고 점도가 급격히 떨어져서 필름이 많이 손상되었다.

마. 글루텐 (gluten)

글루텐 7.5%와 glycerol 5%를 95% ethanol:물 = 3:2의 용액에 녹인 후 NaOH를 넣어 pH 10에 맞추어 80℃에서 가열하면서 교반해주었다. 건조시킬 때 ethanol 냄새가 심하지만 건조 후에는 냄새가 나지 않았다. 필름은 물에 녹지 않았다. Swelling 되는 정도는 다른 소재에 비해 적었고 오랜 기간 물속에 두어도 더 이상의 swelling이 일어나지 않았다. 그러나 필름을 물에 넣어 끓인 후에는 하얗게 변색되고 강도가 떨어져서 약간 풀어지는 현상을 관찰 할 수 있었다.

바. 알긴산염 (alginate)

Alginate 2% 용액을 제조하고 유리판에 casting 한 후 30℃ 오븐에서 건조시킨 후 필름을 형성하였고 alginate 2% 용액을 동일한 방법으로 유리판에 casting

하고 CaCl₂ 용액 8%를 그 위에 부었다. 칼슘이온과 알긴산 사이의 반응은 즉각적으로 일어나기 때문에 알긴산 필름을 형성하기 위해서는 CaCl₂ 같은 다가이온의 염용액을 이용하게 되었다. CaCl₂ 처리를 한 알긴산 필름은 처리하지 않은 알긴산 필름에 비해 수분에 대한 저항성이 높았으며 친수성인 알긴산의 특성 때문에 사용이 제한적인 것이었던 것을 어느 정도 극복할 수 있었다.

감자전분(potato starch), 고구마 전분(sweet potato), 메틸 셀룰로오즈(methylcellulose), 글루텐(wheat gluten), 펙틴(pectin), 대두단백(soy protein isolate) 키토산(chitosan) 등의 특성은 Table 1과 같다. 생물고분자 중에 tensile strength가 높고 수분흡수도가 비교적 높은 감자전분과 글루텐을 코팅 소재로 선발하였다.

Table 1. Properties of biopolymers

Material	Formulation	Properties	WVP
Soy protein isolate	55.4g SPI + 500ml water, 10 min mixing, pH to 8.0 using NaOH, heating 80°C/20min, cool to 20°C, add 0.05% gellan gum (Rayner et al., 2000)	Mechanical properties of food, + Na ₂ SO ₃ , smoother, more transparent, higher puncture strength, taste preferred to non-coated	2.1-2.6x10 ⁻⁶ g/m Pa (Xie, Hettiarachchy & Kalapathy, 1996)
Whey protein isolate	10% protein + water, heating at 90°C for 30min (McHugh & Krochra, 1994)	Smooth and flexible films, good moisture barrier, good oxygen barrier, improvement of mechanical properties by ultrasound process	7.91-12.90 g mm/m ² h kPa
Chitosan		High moisture gelatinous coating moisture sacrificing agent, expensive	44.64-167.28 g mm/m ² d kPa at thickness 0.047-0.059mm (Wu et al., 2000)
Gluten	15g vital wheat gluten + 72ml 95% ethanol + 6g glycerine + 48ml D.W. + 12ml 6N ammo	Heat treatment may improve mechanical properties	25.84-42.56 g mil mm/m ² d Hg (Koelsch, 1994)
Gluten/soy protein	10.5g vital wheat gluten + 4.5g soy protein isolate proceed like with gluten (Gennadios & Weller, 1994)		248.83 g mil mm/m ² d Hg (Koelsch, 1994)

2. 선발된 생물 고분자 물질의 특성

가. Wheat gluten

Wheat gluten은 protein based material로 연구가 활발히 되고 있는 물질이다 (Gennadios and Weller, 1990; Aydt et al., 1991; Gontard et al., 1992, 1993, 1994, 1995, 1996; Gontard and Ring, 1996). Wheat gluten film은 sulfite 같은 dissociation agents가 존재하는 산이나 염기 medium에서 protein hydroalcohol solution을 spreading이나 drying 해서 얻을 수 있다. Wheat gluten-based film은 가열된 protein solution의 표면에 형성된 skin을 skimming off 해서 얻을 수도 있다 (Watanabe and Okamoto, 1973). 그리고 dissociation agent를 첨가하여 wheat gluten extrusion으로 film을 만드는 방법도 있다 (Guilbert and Gontard, 1995, Redl et al., 1999).

Wheat gluten-based film은 water-resistant 하고 corn-zein 과 비슷한 물성과 neutral taste(특징적인 맛이 없음)와 colour를 가지나 식품과 직접 접촉하는 packaging material로 사용하는 데에는 문제점이 있다. Celiac disease (gluten intolerance)를 가지고 있는 사람의 경우 글루텐에 대한 감수성을 가지고 있어 글루텐이 함유된 음식을 먹을 경우 소장에서 장내의 영양분 흡수를 저해하는 알레르기 질환이 일어나기 때문에 글루텐의 응용에는 제한이 있다.

Gluten의 필름 형성 능력은 encapsulating additive로 이용되어 cereal product의 품질 향상과 식품 표면의 항산화제와 항균성 물질의 유지를 증진시키는 효과를 볼 수 있다 (Redl et al., 1996). Gas barrier(산소, 이산화탄소)도 좋은 편이라 신선 야채나 간단히 가공된 야채의 유통기간을 증진시키는데 이용될 수 있다. Wheat gluten의 thermoplastic properties와 high chemical modification potential 덕분에 network crosslinking의 extent와 hydrophobicity의 조절이 (예를 들면, lipophilized gluten을 사용하여) 가능하다. Gluten은 비식품쪽 분야 (envelope windows, paper coatings, biodegradable plastic films for agricultural applications, soluble bags for fertilizers, detergents or

additives molded objects (Jane et al., 1994; Guilbert and Gontard, 1995; Bietz and Lookhart, 1996) 등으로 많이 사용되고 있다 (Guilbert and Gontard, 1995).

나. 감자전분

네델란드 Avebe회사에서 구입한 감자전분 사용을 사용하였다. 그 특성은 Table 2와 같다.

다. 알긴산염

알긴산은 물에 쉽게 용해되고 무독성일 뿐만 아니라 겔 또는 필름형성능이 높아 생분해성 필름이나 가식성 코팅제로 개발이 기대된다. 반면에 알긴산 필름은 대부분의 생고분자 필름과 마찬가지로 친수성을 가지므로 수분에 대한 저항성이 낮으며, 알긴산은 산성 조건에서는 침전되므로 사용이 제한되고 있다. 이러한 알긴산 필름이 갖는 문제점을 해결하기 위하여 필름의 분자간 또는 분자내에 가교결합을 형성시켜 생고분자 필름의 물성을 개선하려는 연구가 이루어져 왔다.

알긴은 직선상의 polyglycuronic acid 인 alginic acid 의 염(alginate)으로서 Na, Ca, Mg염의 혼합물인데, 시판되는 alginate는 주로 수용성인 sodium alginate이다 alginate는 다시마 미역등 갈조류에 건물량으로 18~40% 함유되어 있다.

알긴산은 β -D-mannopyranosyluronic acid와 α -L-gulopyranosyluronic acid로 이루어져 있는데 D-mannuronopyranose 단위만이 존재하는 M구획, L-guluronopyranose 단위만이 존재하는 G구획과 두 가지 단위가 혼합되어 배열되어 있는 MG구획으로 구분된다. 각 구성단위는 1->4 결합으로 연결되어 있는데, D-mannuronopyranose 단위는 C1(⁴C₁) 구조를 취하며 L-guluronopyranose 단위는 C1(¹C₄) 구조를 취하고 있어 각 구획의 사슬 배열이 매우 다르다. 갈조류의 종류에 따라 알긴산의 각 구획 비율이 서로 다르며, 그 결과 알긴산은 출처에 따라 서로 다른 성질을 갖는다. 예를 들면 G구획의 비율이 큰 알긴산은 강도가 큰 겔을 형성하나 *Azotobacter vinelandii*가 생산하는 알긴산은 80%이상의 구성 당 단위가 교대로 반복된 구조를 갖고 있으며 겔을 잘 형성하지 못한다.

Sodium alginate 용액에 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 등 2가 양이온을 첨가하면, 서로 평행한 G 구획 부위 사이에 존재하는 2개의 카르복시기(R-COOH)와 2개의 히드록시기로 이루어진 빈 공간을 채워 마치 달걀 상자와 같은 형태를 취하게 된다. 따라서 Ca^{2+} 이온은 G구획에서 다리 결합으로 alginate 분자들을 연결하여 전체적으로 망상 구조의 겔을 형성하게 된다. Alginate 분자는 약산인 카르복시산의 염이므로 pH가 낮아짐에 따라 카르복시기의 이온화 정도가 감소하며 pH3 이하에서는 이온화가 억제된다. 그 결과 alginate 분자는 음전하를 잃고 긴 중성 분자의 특성을 갖게 되며 사슬들 사이에 접합 구역이 형성된다. 분자들 사이의 회합이 증가하여 알긴산이 침전하게 된다. 알긴산은 식품 계에서 전도 조절과 겔 형성에 많이 이용되는데 점도는 주로 분자 크기에 따라 결정되며, 겔 형성 능력은 G구획 및 M구획의 조성 비율과 배열에 따라 달라진다.

Table 2. Main proteins used to form "bioplastics" and their principal characteristics as compared with some conventional synthetic plastics (adapted from Di Gioia, 1998)

Protein	Nomenclature	Molecular weight	Tg (°C)
Wheat gluten	α, γ, ω gliadin	30- 80	160-190
	glutenin	200-2000	121-145 175
Soy protein	glycinin	363	
Polyethylene	low density	20- 60	-110 (Tm=112)
	high density	200-400	-100 (Tm=134)

3. 필름 형성능력 및 물성

조사된 글루텐과 감자전분의 특성은 Table 3과 같다. 글루텐과 감자전분 모두 필름 형성능력이 좋았다. 특히 글루텐은 높은 탄성력을 가진다. 호화된 감자전분은 WVP가 낮은 편이었고, 비교적 투명한 편에 속한다. 그러나 글루텐 필름의 색상은 노란색을 많이 띄었다. 그러나 미반을 코팅할 경우에는 코팅의 두께가 필름 제조시보다 많이 얇아지므로 이것은 그다지 큰 문제가 되지 않는다고 본다. 글루텐 필름을 제조할 때 homogeneous한 film을 만들기가 쉽지 않았다. 만약 불용성 입자를 줄이고 WVP의 증가를 방지하며 동시에 resistant, homogeneous, transparent film을 제조하려면 높은 gluten 함량(12.5g/100ml), pH가 약 4, ethanol 농도 32.5%가 권고되고 있다. 만일 heterogeneous food products 사이의 moisture barrier로 사용하려면 pH 5와 6 사이의 필름 용액과 낮은 ethanol(20%) 농도가 요구된다 (Gontard et al., 1992). 필름의 moisture barrier property를 증진시키기 위해서 beeswax를 첨가할 경우 WVP가 최대 6배 감소한다고 보고된 바 있다.

Biopolymer 중에서 수분투과도가 낮은 편에 속하는 고분자물질인 글루텐과 감자전분을 2차 코팅물질로 기능성 물질인 알긴산이나 키토산을 1차 코팅물질로 사용하는 것이 바람직하고 생각된다.

Table 3. Physical properties of biofilms

	Gluten	Potato starch(10%)	Potato starch(4%)
Thickness(μm)	448.4 \pm 4.20	243 \pm 0.02258	126 \pm 20.12
TS (MPa)	0.776 \pm 0.042	10.43 \pm 1.55	4.867 \pm 0.189
Elongation (%)	309.900 \pm 17.983	40.38 \pm 4.51	143.230 \pm 22.576
WVP ($\text{ng m/m}^2 \text{ s Pa}$)	5.0889 \pm 0.1451	1.6172 \pm 0.2090	0.7544 \pm 0.0768
Color	DL	78.49	91.86
	Da	-2.20	-1.17
	Db	30.69	0.63

Table 4. WVP of protein-based films added with beeswax

Film	WVP	T($^{\circ}\text{C}$)	ΔX (mm)
Gluten	5.080	30	0.050
Gluten/beeswax (emulsion)	0.830	30	0.090
Gluten/beeswax (bilayer)	0.023	30	0.090

4. 키토산 코팅 발아현미의 제조와 품질특성

가. 발아율

Fig.1은 발아 24시간, 48시간, 발아 72시간째의 현미를 건져 내어 petri-dish에 옮겨 담아 찍은 사진이다.

키토산의 분자량과 농도에 따른 현미의 발아율의 변화를 보기 위하여 30℃ incubator에서 72 시간 동안 발아시킨 결과는 그림 2, 3, 4에서 보는 바와 같이 발아 24 시간까지는 발아가 지연되다가 발아 48시간째에 키토산 처리구와 비처리구에서 모두 급격히 발아율이 증가하였고, 그 이후의 발아율은 크게 변화하지 않았다. 김(kim, M. J. 2003)에 따르면 25℃ 에서 발아 시킬 경우 2일까지는 발아가 지연되다가 발아 3일째에 82.1%의 급격한 증가를 보였으며, 이후 계속적으로 증가하여 발아 4일째에는 90.4%의 발아율을 보였고, 이후의 발아율은 크게 변화하지 않았다고 한다. 본 실험에서도 초기에는 발아가 지연되다가 24시간이 지난 후 발아가 급격히 진행되었고 일단 발아되기 시작한 후에는 뿌리의 성장률이 시간이 경과함에 따라 급격히 증가(data not shown, 그림 4 참고)하였다. 벼를 현미로 도정한 후 상온 저장할 경우 저장 2주 까지는 발아율이 뚜렷한 차이를 나타내지 않지만 저장 후 3주부터 발아율이 현저히 감소한다. (Kim, S.L. et al. 2001) 김(kim, M. J. 2003)의 실험에서 발아율이 90.4%로 높게 나온 것은 벼를 도정 후 3 일 이내 바로 발아시켰기 때문이므로 본 실험의 발아율이 이보다 낮게 나온 것은 도정 후 최소 4 달 이상이 지난 현미를 사용했기 때문이라고 생각된다.

본 실험의 50, 75, 100 ppm 키토산 처리구 모두 물발아구와 glutamic acid 발아구보다 발아율이 높았고 키토산의 농도가 증가할수록 대체로 발아율이 증가하는 경향을 보였다. 발아에 필요한 적절한 온도와 습도는 각종 곰팡이들의 생육에도 적당하기 때문에 발아현미의 부패의 원인을 제공해 주기도 하지만 키토산 액의 사용은 현미의 발아 과정 중 곰팡이 오염 가능성을 현저하게 낮추어 주기 때문(Oh, S. H and W. G. Choi 2000)에 물발아구나 glutamic acid 발아구보다 발아율이 증진되었다는 보고가 있다. 특히 chitosan A 발아구의 경우 chitosan B 발아구나 chitosan C 발아

구보다 이러한 경향이 두드러지게 나타났다. 50ppm에서 chitosan A 발아구의 발아율은 44.26%로 chitosan B 발아구의 37.29%, chitosan C 발아구의 39.07%보다 약간 높았으나, 75ppm에서는 chitosan A 발아구의 발아율이 56.74%로 chitosan B 발아구의 41.99%, chitosan C 발아구의 43.46%와의 차이가 많이 증가하였다. 키토산 농도가 100 ppm 일 때는 chitosan A 발아구와 chitosan B 발아구의 발아율은 증가가 크지 않았으나, chitosan C 발아구의 경우 43.46%에서 49.84%로 증가하였다. 물발아구와 glutamic acid 발아구의 경우 키토산과 glutamic acid를 동시에 처리한 발아구와는 달리 약간의 이취가 발생하였다.

나. 백립중량(百粒重量)

발아시간에 따라 채취한 발아현미의 백립중량(白粒重量) 측정결과는 Table 5와 같다. 발아현미의 백립중량은 발아시간에 따라 증가하는 경향을 보였다. 키토산의 농도가 50 ppm일 때 백립중량이 제일 적었으며, 키토산 농도가 증가함에 따라 전반적으로 백립중량도 증가하였다. 같은 농도로 키토산을 처리했을 경우, 48 시간과 72 시간 일 때 chitosan A 발아구의 백립중량 값이 컸다.

현미를 물에 침지시키면 과피를 통하여 물이 흡수되는데, 과피와 호분층의 세포벽은 단백질, 헤미셀룰로오스와 셀룰로오스에 대하여 정색반응을 나타내며 이들 조직은 물의 흡수의 장벽으로 작용한다.(Litter, E.R. and Dawson, E.H. 1960) 종자의 무게가 증가하는 것은 발아 중에 종자가 단계적으로 수분을 흡수하기 때문이며, 발아시 종자의 수분흡수는 물리적인 수분흡수과정과 화학적인 수분흡수과정으로 구분된다(Min, T. G. et al. 1986)고 한다. 따라서 현미의 무게가 발아하는 동안 경시적으로 증가한 것도 초기에는 침지에 따른 물리적인 수분흡수과정을 지나 가수분해와 대사 작용에 의한 화학적인 수분흡수과정이 이루어졌기 때문이다.(Kim, M. J. 2003)

다. γ -Aminobutyric acid (GABA)

Table 6은 발아 현미중의 GABA 함량을 보여주는 표이다. GABA 농도는 50, 75, 100 ppm 키토산 처리구 모두 chitosan A를 침지액으로 사용했을 때가 가장 높은 수

치를 나타내었다. 발아시간에 따라 키토산 발아구와 glutamic acid 발아구는 GABA 함량이 꾸준히 증가하였으나 물발아구의 경우에는 48시간 이후에는 GABA 함량이 크게 증가하지 않았다. 키토산 처리가 GABA 함량 증진에 긍정적인 효과를 준다는 것은 오(Oh, S. H. et al. 2002)등의 연구결과와 일치하였다. 식물에서 GABA의 합성은 여러 외부 환경적 요인들(예, 기계적인 자극, 온도, 산소결핍, 수분 스트레스)에 의해 유도되는 것으로 보고되고 있어(Bown, A.W. and B.J. Shelp, 1997, Crawford, L.A. et al. 1994) 식물체가 환경적 스트레스에 대항하기 위한 수단 중의 하나로 GABA 생성체계를 가동 시키고 있다고 생각된다.(Oh, S.H. and Choi, W.G. 2000) 키토산 용액을 현미 발아시 사용하면 현미중의 GAD(glutamate decarboxylase)가 더욱 활성화 되어 GABA 함량이 증진(Oh, S.H. and Choi, Y.G.. 2000)된다고 한다.

침지 후 24시간일 때 50ppm 키토산 발아구의 최대와 최소 GABA 양의 차이는 68.5 nmole/g fresh weight 이었으나, 75ppm 키토산 발아구의 경우 356.8 nmole/g fresh weight, 100ppm 일때는 467.1 nmole/g fresh weight로 키토산 농도가 높아 질수록 GABA 양의 격차도 커지는 것으로 나타났다. 100ppm chitosan A 발아구의 경우 24시간째의 GABA 함량은 물 발아구의 약 2.5 배, 48 시간째는 약 3.2 배였으나 72시간째의 GABA 함량은 4323.2 nmole/g fresh weight 로 물발아구의 1048.8 nmole/g fresh weight 보다 약 4.1배 증가하였다. Glutamic acid 발아구도 GABA 함량이 상당히 증가되었는데 glutamic acid 용액만으로 현미를 발아시킬 경우 발아율이 떨어지고 발아시 이취가 발생할 수 있기 때문에 키토산과 같이 병용처리하는 것이 더 바람직하다고 생각된다.

라. 발아현미밥 텍스처

밥을 했을 때 키토산 분자량과 농도에 따른 텍스처 특성치 값의 변화는 표 7과 같다. 발아율이 평균 80% 이상이고 뿌리길이가 평균 5mm 이하(data not shown)인 48시간째의 발아현미를 거두어서 밥을 하여 Springiness, cohesiveness, chewiness, gumminess, hardness 의 변화를 보았다. 텍스처 특성치 값들은 백미 밥일 때 가장 낮은 값을 나타냈고, 현미로 지은 밥에서 모든 텍스처 특성치 값이 가장 높았다. 물

발아구와 glutamic acid 발아구의 값은 현미밥 다음으로 높았다. 키토산의 농도가 높아질수록 텍스처 특성치 값이 모두 감소하였다. 이는 백미의 질감과 비슷해진다는 것을 의미한다. 같은 농도의 키토산을 처리했을 때는 분자량이 낮을수록 백미에 가까운 수치를 나타내었다. 50 ppm 일 때는 키토산 분자량의 차이에 따른 hardness의 차이가 2에 불과하였으나 100 ppm 일 때는 6으로 농도가 클수록 텍스처 특성치 값들의 차가 벌어졌다. 황 등(Jang, I. K. et al. 1988)은 hardness가 텍스처 특성치와 관련성이 특히 높다고 하였다. 발아미는 발아에 따른 현미 조직의 연화(Kang, M. Y. et al. 2003)로 인해 hardness 값이 현미에 비해 감소하기 때문에 기호성의 향상을 기대할 수 있다. 특히, Hardness의 경우 키토산 처리를 했을 때 현미밥이나 물 발아구, glutamic acid 발아구에 비해 많이 감소하여 부드러운 식미감을 주는 것으로 판단되어 현미의 거친 느낌을 싫어하는 사람에게 좋을 것으로 생각된다. 그러나, 텍스처에 대한 키토산의 분자량에 의한 차이보다는 농도의 의한 영향이 더 큰 것으로 생각된다.



(a) 24hr



(b) 48hr



(c) 72hr

Fig. 1. Germinated brown rice soaked in distilled water.

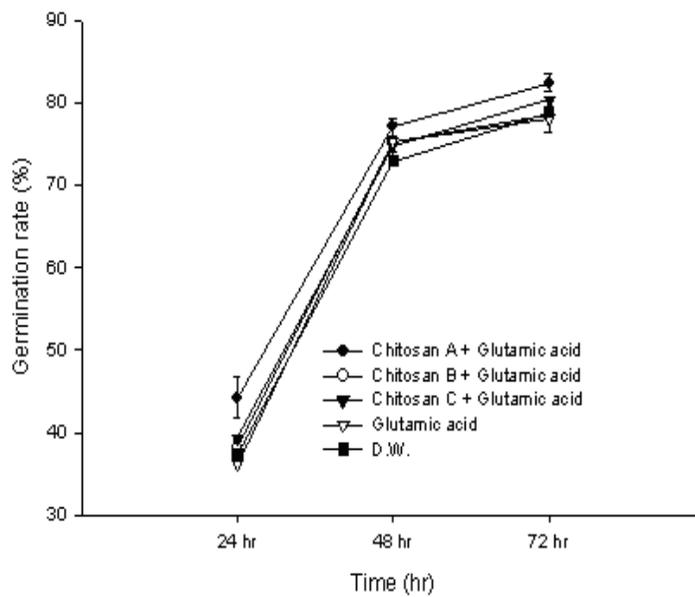


Fig. 2. Germination rate of brown rice during soaking in glutamic acid solution added with 50 ppm chitosan (mean \pm SD, n=3).

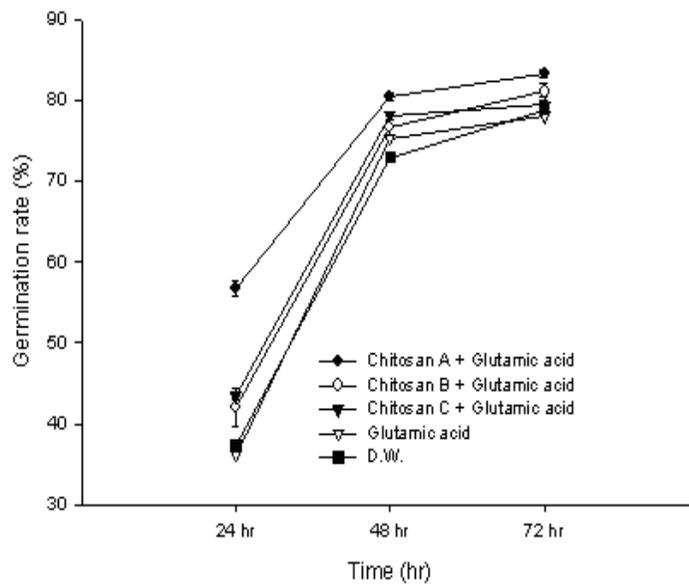


Fig. 3. Germination rate of brown rice during soaking in glutamic acid solution added with 75 ppm chitosan (mean±SD, n=3).

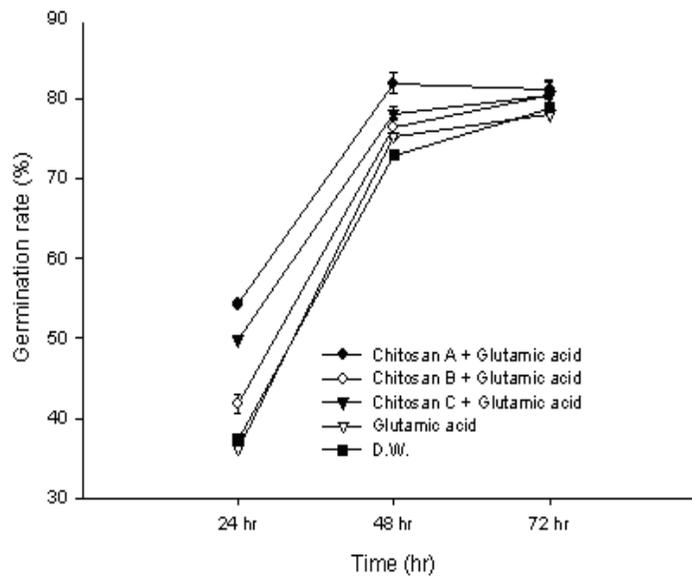


Fig. 4. Germination rate of brown rice during soaking in glutamic acid solution added with 100 ppm chitosan (mean \pm SD, n=3).

Table 5. Weight of 100 kernels of germinated brown rice (g)

Concentration of chitosan (ppm, w/v)	Chitosan	Time (hr)		
		24	48	72
50	A	2.35 ± 0.066	2.45 ± 0.006	2.46 ± 0.035
	B	2.30 ± 0.041	2.42 ± 0.021	2.45 ± 0.047
	C	2.41 ± 0.014	2.42 ± 0.032	2.44 ± 0.025
75	A	2.42 ± 0.011	2.47 ± 0.003	2.53 ± 0.017
	B	2.42 ± 0.037	2.44 ± 0.010	2.49 ± 0.079
	C	2.43 ± 0.045	2.44 ± 0.012	2.51 ± 0.028
100	A	2.40 ± 0.039	2.44 ± 0.018	2.52 ± 0.012
	B	2.43 ± 0.007	2.43 ± 0.008	2.48 ± 0.016
	C	2.41 ± 0.006	2.41 ± 0.003	2.48 ± 0.008
0	Glutamic acid	2.42 ± 0.020	2.44 ± 0.019	2.49 ± 0.022
	Distilled water	2.45 ± 0.014	2.45 ± 0.022	2.56 ± 0.030

(mean ± SD, n=5)

Table 6. GABA concentration (nmole/g F.W.)

Chitosan		Time (hr)		
Concentration (ppm, w/v)	Type	24	48	72
50	A	820.6 ± 109.99	1873.6 ± 332.78	3405.9 ± 146.71
	B	798.9 ± 84.36	1644.6 ± 273.02	3160.3 ± 380.76
	C	752.1 ± 45.13	1516.8 ± 187.28	2938.8 ± 536.32
75	A	890.5 ± 112.31	1980.0 ± 80.36	3488.1 ± 1638.15
	B	848.4 ± 70.59	1769.8 ± 353.03	3298.8 ± 331.23
	C	817.2 ± 88.93	1699.7 ± 57.54	2947.1 ± 226.96
100	A	1026.6 ± 161.28	2883.5 ± 1477.79	4323.2 ± 1612.85
	B	858.8 ± 39.15	2071.2 ± 377.00	3540.5 ± 465.57
	C	838.9 ± 79.21	1704.3 ± 49.35	3433.1 ± 734.69
0	Glutamic acid	811.1 ± 18.86	1654.5 ± 16.19	2542.0 ± 276.89
	Distilled water	410.0 ± 30.01	902. ± 102.69	1048.8 ± 149.35

(mean±SD, n=3)

Table 7. Texture profile analysis of cooked germinated brown rice

Chitosan		Textural properties of cooked rice				
Concentration (ppm, w/v)	Type	Springiness	Cohesiveness	Chewiness (g)	Gumminess (g)	Hardness (g)
50	A	0.744±0.038	0.477±0.012	27.020±1.750	35.536±0.657	73.947±2.568
	B	0.735±0.023	0.478±0.002	27.120±0.811	36.266±0.235	75.085±0.300
	C	0.749±0.007	0.478±0.004	27.725±1.332	36.403±1.343	75.840±1.624
75	A	0.703±0.047	0.464±0.015	21.232±1.206	29.330±0.628	62.695±1.201
	B	0.673±0.046	0.458±0.013	21.151±1.754	29.980±1.828	65.898±1.537
	C	0.706±0.044	0.462±0.005	22.975±0.972	31.396±0.340	67.209±0.221
100	A	0.675±0.037	0.452±0.016	18.492±2.239	26.788±1.932	58.634±2.357
	B	0.674±0.012	0.445±0.014	20.080±0.968	28.834±0.969	63.867±0.404
	C	0.688±0.020	0.459±0.010	21.836±1.310	30.223±1.141	64.448±0.648
0	Glutamic acid	0.769±0.028	0.490±0.004	29.633±1.085	37.535±1.184	75.857 ±1.821
	Distilled water	0.766±0.039	0.490±0.009	31.977±2.750	40.338±1.743	81.660±2.162
Brown rice		0.769±0.035	0.477±0.038	36.558±3.195	45.884±1.512	98.720±2.170
Polished rice		0.556±0.044	0.374±0.034	9.703±1.918	16.489±2.180	44.280±0.552

(mean±SD, n=3)

5. 발아 현미의 알긴산 코팅 및 저장 특성 규명

생고분자 코팅 소재 중에서 미반코팅으로 가장 적절했던 alginate를 이용해 발아현미를 코팅하였다. 이때 사용한 발아현미는 GABA 함량이 가장 높았던 100 ppm (w/v)저분자 키토산 처리구에서 발아시킨 것을 사용하였다. 72 시간 발아시킨 현미가 GABA 함량이 높았지만 뿌리가 너무 길어서 식용으로 알맞지 않다고 여겨 24 시간 발아시킨 현미로 밥을 지어 코팅을 하였다.

가. 탁도와 온전 밥알 수

Alginate 농도는 2%로 모두 동일하게 한 상태에서 응고제로 사용된 CaCl_2 의 농도를 4, 6, 8%로 달리하여 탁도와 온전한 밥알수를 측정된 결과 Table 8과 같이 온전한 밥알수는 CaCl_2 8%에서 가장 많이 얻을 수 있었고, 탁도의 측정치를 보았을 때 CaCl_2 농도가 높아질수록 탁도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 온전한 밥알수가 많을수록 탁도가 낮을 것이라는 예상과는 다른 결과가 나왔다. 열처리 후 온전한 밥알의 수가 많을 때 탁도 또한 높은 것으로 보아 이것은 응고제로 사용한 CaCl_2 농도에 의해 탁도가 증가되었다고 생각된다. 응고제의 농도가 높을수록 코팅이 더 단단하게 되어 온전한 밥알을 많이 얻을 수는 있었지만 탁도의 증가를 가져오는 원인이 되었다고 생각된다.

나. 텍스처

최근 현미의 우수성이 알려지면서 현미를 이용한 음료, 의약품, 차, 기능성 식품의 개발이 이루어지고 있다. 그러나, 식이섬유를 많이 함유하고 있는 현미는 백미와는 수분 흡수속도 및 가수량이 달라 밥짓기가 다소 번거로울 뿐만 아니라 질감도 백미에 비하여 거칠기 때문에 식미가 낮은 문제점이 지적되고 있다. 따라서 이와 같은 문제점을 개선하고자 하는 노력이 있어 왔으며, 최근 발아 시킨 현미는 조직을 연화시켜 질감이 개선될 뿐만 아니라 발아과정 중 각종 기능성 미량 성분 들이 활성화된다는 보고(Kim, I. S. et al. 1997, Choi, K. C. 1984, Shin, H. S. 1974, Cha, Y. S. et al. 2000)로 발아현미에 대한 관심이 높아지고 있고 이미 상품화되어 판매되고 있다.

100 ppm(w/v)의 저분자량 키토산 용액에서 24시간 동안 발아시킨 현미를 취반하고, alginate 코팅액으로 2번 코팅한 후 springiness, cohesiveness, chewiness, gumminess, hardness의 측정결과는 Table 9와 같다. CaCl₂ 농도 6%일 때의 모든 텍스처 측정값이 가장 높게 나타났다. 표 3과 비교해보면 코팅하지 않은 현미에 비해 코팅한 발아현미의 텍스처 측정값이 높게 나타났다. 코팅한 발아현미의 경우 hardness 값이 코팅하지 않은 현미에 에서 다소 거친 느낌을 받을 수 있을 것으로 생각된다. 하지만 이것은 취반시 물의 양을 충분히 한다면 해결할 수 있는 문제라 여겨진다.

Table 8. Stability of cooked germinated brown rice coated with alginate

CaCl ₂ (%)	Turbidity (A _{660nm})	Intactness (%)
4	0.181	42
6	0.243	42
8	0.306	55

Table 9. Textural properties of cooked germinated brown rice coated with 2% alginate

CaCl ₂ (%)	Textural properties				
	Springiness	Gumminess	Cohesiveness	Chewiness	Hardness
4	0.805±0.048	66.231±10.759	0.476±0.036	0.476±0.036	140.141±23.703
6	0.883±0.050	78.289±18.687	0.493±0.026	75.309±22.737	179.620±28.803
8	0.845±0.068	77.956±18.153	0.048±0.040	68.018±13.518	166.993±25.768
10	0.810±0.071	75.810±14.012	0.045±0.039	62.572±19.800	158.241±22.541

결 론

본 연구과제는 생고분자물질 코팅을 이용한 즉석식품용 미반의 개발이다. 따라서 연구의 주요 관점은 적합한 코팅 소재의 선발과 코팅 방법이다. Biopolymer로서 키토산과 알긴산이 가장 적합한 것으로 판단되어 소화가 잘 되고 각종 기능성 성분이 다량 함유된 발아현미에 적용하였다. 현미 발아 시 키토산을 침지액에 첨가할 경우 발아율과 GABA(원어) 함량이 증가하고 미반의 텍스처 특성 값들이 백미의 근접하는 바람직한 결과를 얻을 수 있었다. 키토산 발아현미를 즉석식품용 미반으로 개발하기 위해 발아현미를 alginate와 염화칼슘으로 코팅하였다. 코팅된 발아현미는 CaCl_2 농도가 8%일 때 물과 열에 대해 가장 안정하였다. 일반 현미밥에 비하여 코팅 현미밥은 경도가 많이 감소하여 부드러운 식미감을 주어 선호도를 증가시킬 것으로 것으로 생각된다. 결론적으로 현미를 발아시키는 과정에서 키토산을 처리 함으로써 갖가지 기능성을 증진시킬 수 있었고 알긴산 코팅으로 물과 열에 강한 즉석 식품용 미반을 제조할 수 있었다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

본 과제에의 연구는 (1) “생고분자 코팅 미반의 제조와 품질특성(세부과제)”과 (2) “생고분자 코팅소재의 개발과 기능성 부여(협동과제)”로 구분되어 수행되었다. 연구는 대체로 목표대로 진행되었다. 코팅 미반의 물과 열에 대한 안정성 부여는 대단히 어려운 과제이나 거의 성공적으로 해결되어 실험실 제품이 산학협동기관인 (주)알긴플러스에 여러 차례 제공되었고 공장에서 파일롯트 규모로 생산한 코팅 미반을 사용한 즉석식품(시제품)이 한국농업기술전시회(농림기술관리센터 주관, 서울 양재동 aT 센터, 2004. 9.17-18)에 출품(부록 1 참조)되어 좋은 평가를 받았고 언론(연합뉴스 2004. 8. 3, The daily focus 2004. 8. 3, 기능식품신문 2004. 9. 20) 및 방송(KBS1, 뉴스광장 2004. 8. 16)에 보도된 바 있다.

1. 기술적 측면

쌀은 밥 상태에서는 수분에 약하여 액체 또는 반액체 상태의 즉석식품으로 활용도지 못하고 있다. 한편 코팅재료로서 고려될 수 있는 생고분자 물질은 대부분이 물이나 고온에 약하다. 그러므로 쌀을 이용한 즉석식품을 개발하려면 일차적으로 내수성, 내열성의 코팅재료와 코팅기술이 개발되어야 한다.

본 연구에서는 백미와 현미의 코팅재료로서 알긴산이 가장 적합하다고 결론짓고 알긴산의 내수성과 내열성을 증진시키는 코팅기술을 성공적으로 해결하였다. 또한 키토산을 이용한 현미의 기능성 부여를 성공적으로 달성하였다. 본 연구결과로부터 얻은 코팅 기술은 쌀은 물론 다른 가공 식품의 코팅 개발에도 기여될 것으로 기대된다. 앞으로의 과제는 코팅미반의 대량생산 기술과 즉석식품의 종류에 따른 적용기술이라고 생각된다.

2. 경제 · 산업적 측면

최근 산업의 다양화와 여성의 사회활동 증가로 우리의 주식인 쌀을 이용한 즉석 식품의 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 쌀의 즉석식품은 조리 특성상 제조가 어렵기 때문에 라면이나 햄버거와 같은 밀가루 식품에 밀렸지만 본 연구결과를 활용하면 코팅미반의 제조가 가능할 것이므로 쌀을 주원료로 하는 탕류, 죽류, 덮밥류 등의 즉석식품의 생산될 수 있다고 판단된다. 따라서 즉석미반의 대량생산 기술이 개발되면 쌀을 이용한 식품산업이 발전되고 쌀의 수요 증가로 농가소득이 증대되며 일반 시민의 건강증진에도 기여될 것으로 사료된다.

부록 1. 전시회 출품(2004 농림과학기술대전)

기간 : 2004년 9월 16일(목) ~ 17(금)

장소 : aT 센터(서울 양재동)

주최 : 농림부, 농촌진흥청, 산림청

주관 : 농림기술관리센터(ARPC)



제 5 장 연구개발결과의 활용계획

본 연구 결과는 다음과 같이 활용될 수 있을 것이다.

1) 산학협동 기관인 (주)알긴플러스에 기술이 이전되어 제품개발에 반영될 것이다.

2) 쌀의 코팅 기술 개발에 관련된 특허가 출원될 것이다.

3) 연구결과의 일부는 저명 관련 학회지에 투고되어 학술발전에 기여될 것이다.

4) 본 연구에 참여한 대학원생의 인재양성에 도움이 되고 연구결과의 일부는 학위논문으로 활용되었거나 활용될 수 있을 것이다.

학위 논문 : 김경옥 , 키토산의 분자량과 농도에 따른 발아현미 내 GABA함량 증진 (고려대학교 석사학위논문, 2003.12)

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

해당사항 없음.

제 7 장 참고문헌

제1절 생고분자 코팅 미반의 제조와 품질특성 (세부과제)

조영희, 신동석, 박지용 : 식품과학과 산업 , 30(4) 98-111 (1997)

Risch S.J, Reineccius G.A : Encapsulation and controlled release of food ingredients, ACS symposium series No 590, American Chemical Society, Washington D.C.(1995)

Dziezak J.D : Microencapsulation and encapsulated ingredients, Food technology 42(4) 136 (1998)

Bernard F. Gibbs, Selim Kermasha, Inteaz Alli, Catherine N. Mulligan : International journal of food science and nutrition, 50 213-224 (1999)

Reineccius G.A. : Carbohydrates for flavor encapsulation, food technology 45(3) 144 (1991)

T-Y sheu, M. Rosenberg : Microencapsulation by spray drying ethyl caprylate in whey protein and carbohydrate wall systems, Journal fo food science 60(1) 98-103 (1995)

Jun Imagi, Koji Muraya, Daisuke Yamashita, Shuji Adachi, Ryuichi Matsuno : Retarded oxidation of liquid lipids entrapped in material of saccharides or protein, Bioscience biotechnology biochemistry, 56(8) 1236-1240 (1992)

Yasumasa Minemoto, Shuji Adachi, Ryuichi Matsuno : Autoxidation of

linoleic acid encapsulated with polysaccharides of differing weight ratio, *Bioscience biotechnology biochemistry* 63(5) 866-869 (1999)

Takeshi Furuta, Hidefumi Yoshi, Takashi Kobayashi, Toshimi Nishitarumi, Akira Yasunishi : Powdery encapsulation of d-limonene by kneading with mixed powders of β -cyclodextrin and maltodextrin at low water content, *Bioscience biotechnology biochemistry* 58(5) 847-850 (1994)

홍석인 : 전분을 이용한 생분해성 포장소재 개발, *식품과학과 산업* 32(1) 94-99 (1999)

이정주, 임종환 : 고구마 전분을 이용한 가식성 필름의 제조와 특성, *Korean journal of food science and technology* 32(4) 834-842 (2000)

M.A. Garcia, M.N. Martino, N.E. Zaritzky : Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings, *Food chemistry and toxicology* 65(6) 941-947 (2000)

Seung-Taik Lim : Utilization of modified starches in biodegradable PE films, *식품과학과 산업* 29(2) 30-37(1996)

Thevenet F. : Acacia gum: natural encapsulation agent for food ingredients, *Encapsulation and controlled release of food ingredient*, eds S.J. Risch & G.A. Reineccius 51- 59 (1995)

Reineccius G.A. : Liposomes for controlled release in the food industry, *Encapsulation and controlled release of food ingredient*, eds S.J. Risch & G.A. Reineccius 113-133 (1995)

Risch S.J & Reineccius G.A : Spray dried orange oil: effect of emulsion

size on flavor retention and shelf stability, In flavor encapsulation, eds Risch & G.A. Reineccius 67-77 (1988)

Bhandari B.R. : Flavor encapsulation of spray drying: application to critical and linalyl acetate, Journal of food science 51 1301-1306 (1992)

Risch S.J. : Encapsulation: overview of uses and techniques. In encapsulation and controlled release of food ingredient, eds S.J. Risch & G.A. Reineccius 1-7 (1995)

Taylor A.H. : Encapsulation systems and their applications in the flavor industry, Food Flavor. Incred. Proc. Pckg., Sept. 48-52 (1983)

Blenford D. : Fully protected. Food Flavor. Incred. Proc. Pckg., July 43 (1986)

Swisher H.E. : US patent No.2, 809, 895 (1957)

Crocker G.C. & Pritchett D.E. : Improved encapsulated citrus oils, food technology 32, 36-45 (1978)

Risch S.J. : Encapsulation of flavors by extrusion, In flavor encapsulation, ACS eds Risch & G.A. Reineccius 103-109 (1988)

De Zarn T.J. : Food ingredient encapsulation, Encapsulation and controlled release of food ingredient, eds S.J. Risch & G.A. Reineccius 74-86 (1995)

Gregoriadis G. : In liposome Technology, vols 1-3, Boca Raton (1984)

Kirby C.J. & Gregoriadis G. : A simple procedure for preparing liposomes

capable of high encapsulation efficiency under mild conditions, In liposome technology 1 19-27 (1984)

Luzzi L.A. & Gerraughty R.J. : Effects of selected variables on the extractability of oils from coacervate capsules, J. Pharm. Sci. 53 429-435 (1964)

Balassa L.L. & Fanger G.O. : Encapsulation in the food industry, CRC Rev. Food. Technol. 2 245 (1971)

Dziezak J.D. : Microencapsulation and encapsulated food ingredients, Food technology 42 136-151 (1988)

Sparks R.E. : Micoencapsulation, In encyclopedia of chemical process technology, ed. J. Mcketta (1989)

Sparks R.E, Mason N.S, Autant P, Catiller A, Pigeon R : Composition for feeding ruminants, US patent No.5 186, 937 (1993)

Westing L.L. & Reineccius G.A. Caporaso F. : Shelf life of orange oil: Effects of encapsulation by spray-drying, extrusion and molecular inclusion, eds S.J. Risch & G.A. Reineccius 110-121 (1988)

King A.H. : Brown seaweed extracts (alginates), In food hydrocolloides, ed. M. Glicksman, 2(6) 115-188

Bangs W.E. & Reineccius G.A. : Corn starch derivatives, In flavor encapsulation, eds S.J. Risch & G.A. Reineccius, 12-28 (1988)

Thies C. : Encapsulation processes for controlled delivery applications.

Second workshop on the controlled delivery in consumer products, May 13-15 (1992)

Parliament T.H, Cipriano J.J, Scapellino R. : Aroma release during microwave cooking, US patent No.4 857 340 (1989)

Song J.H. : Gradual release structures for chewing gum, US patent, No. 4 978 537 (1990)

Karel M. & Langer R. : Controlled release of food additives, In flavor encapsulation, eds S.J. Risch & G.A. Reineccius 177-191 (1988)

Kirby C.J. & Law B.A. : Recent developments in cheese flavor development technology: application of enzyme encapsulation, Proceedings of an online conference on biotechnology in the food industry 17-22 (1986)

Thapon J.L & Brule G. : Effects du pH et de la forme ionize sur l'affinité lysozyme-caseines, Le Lait 66 19-30 (1986)

Kirby C.J. : delivery systems for enzymes, Chemistry in Britain, 26 847-850 (1990)

Rutherford H.J, Desai N, McDermott K. & Wiener C. : Chewing gum containing composition for controlled release of flavor bearing substances and process for producing same, US patent, No.5 116 627 (1992)

Zibell S.E. : Method of making chewing gum with wax-coated delayed release ingredients, US patent, No.4 885 175 (1989)

Shshi F.S. and Han X. : Encapsulation of food ingredients, cri. Rev. in Food Sci. and Nutrition, 33(6) 501 (1993)

New RRC. : Introduction. In Liposomes, a partical approach, ed RRC New, 1-32, New York

Ghychy M. & Gareiss J. : Industrial preparation of liposomes for cosmetic products, Controlled release society, 21-23 October, Geneva.

Bakan J.A. : US Patent No.3,436,355, National Cash Register

Kirby C.J. : Microencapsulation and controlled delivery of food ingredients, Food science and technology 5 74-78 (1991)

박미자 : 알긴산의 생리적 특성 및 이용에 관한 연구, Journal of resource science 7, 217-240 (1999)

Park, S.Y. and Park, H.J. : Mechanical Properties of κ -Carrageenan and Chitosan Film Composit, Korean J. Food. Sci. Technol., Vol. 30, No. 4, pp. 855-861(1998)

제2절 생고분자 코팅소재의 개발과 기능성 부여 (협동과제)

Bartnick, M. and J. Szafranska (1987) Changes in phytate content and phytase during the germination of some cereals, J. Cereal Sci. 5, 23-28

Burkitt, D.P., Walker (1974) A.R.P. and Painter, N.S.: Dietary fiber and disease, J. Amer, Med. Assoc., 229:1068

Champagne, E.T., Hron, R.J., SR., and Abraham, G. (1991) Stabilizing brown

rice products by aqueous ethanol extraction, *Cereal Chem.*, 68: 3

Champagne, E.T., Marshall, W.E., and Goynes, W.R. (1990) Effects of degree of milling and lipid removal on starch gelatinization in the brown rice kernel, *Cereal Chem.*, 67:6

Hadwiger, L.A., Kendra, D.F., Fristensky, B.W. and Wagoner, W. (1985) Chitosan both activates in plants and inhibits RNA synthesis in fungi. Pp 210. In: *Chitin in nature and technology*. Muzzarelli, R.A.A., Jeuniaux, C., Gooday, C. (eds). Academic Press, New York, USA

Hirai, A, H. Odani, A. Nakajima (1991) Determination of degree of deacetylation of chitosan by ^1H NMR spectroscopy, *Polym. Bull.* 26, 87-94

Kang, M.Y., Lee, Y.R. and Nam, S.H. (2003) Characterization of the germinated rices to examine an application potentials as functional rice processed foods, *Korean J. Food Sci. Technol.* Vol. 35, No. 4, 696-701

Kim, J.S., Lee, C.H., Baek, K.H., Lee, S.H. and Lee, H.Y. (1995) Influence of cultivar on rice starch and cooking properties, *Korea J. Food Sci. Technol.* Vol. 27, No 3. pp. 365-369

Kim, K., Kang, K.J. and Kim, S.K. (1991) Relationship between hot water solubles of rice and texture of cooked rice, *Korean J. Food Sci. Technol.* Vol. 23, No 4, pp. 498-502

Kim, K.A., Jung, L.H. and Jeon, E.R. (1995) Effect of cooking condition on the eating quality of cooked brown rice, *Korean J. Soc. Food Sci.* Vol. 11, No. 5, December

Kim, M.J. (2003) Study of the change of physicochemical properties of sprouted brown rice, Ph. D. thesis, Korea Univ., Seoul, Korea

Kim, S.K. (1998) Applications of chitin and chitosan in agriculture, Journal of chitin and chitosan 3(4), 327-342

Kim, S.K. and Cheigh, H.S. (1979) Radial distribution of calcium, phosphorous, iron, thiamine and riboflavin in the degermed brown rice kernel, Korean J. Food Sci. Technol. Vol. 11, No 2

Kim, S.K., Han Y.I. and Kim, E.S. (1990) Mineral contents of Japonica and J/Indica brown and milled rices, J. Korean Soc. Food Nutr. 19(4), 285-290

Kumar MNVR. (2000) React Funct Polym 46: 1

Lee, S.W., Kim, W. and Baek, S.N.(2002) Method for producing sprouted brown rice using natural functional materials, Korean Patent, Patent number : 10-2002-0029629

Litter, E.R. and Dawson, E.H. (1960) Food Res., 25 : 611

Min, T.G., Hong, B.H. and Cho, J.Y. (1986) Anatomical changes in the forming and germinating processes of tobacco, Korean J. Crop Sci. 31(2):143-149

Nakagawa, K. and A. Onoto. (1996) Accumulation of γ -Aminobutyric acid(GABA) in the rice germ, Food Processing 31(9), 43-46

Oh, S.H. (2003) Stimulation of γ -Aminobutyric acid synthesis activity in brown rice by a chitosan/glutamic acid germination solution and calcium/calmodulin, Journal of Biochemistry and Molecular Biology, Vol. 36, No. 3. May, pp. 319-325

Oh, S.H. and Choi, W.G. (2000) Production of the quality germinated brown rices containing high γ -Aminobutyric acid by chitosan application, Korean J. Biotechnol. Bioeng. Vol. 15, No. 6, 615-620

Oh, S.H., Kim, S.H., Moon, Y.J. and Choi, W.G. (2002) Changes in the levels of γ -Aminobutyric acid and some amino acids by application of a glutamic acid solution for the germination of brown rices, Korean J. Biotechnol. Bioeng. Vol. 17, No. 1, 49-53

Oh, S.H., Lee, I.T. Park, K.B. and Kim, B.J. (2002) Changes in the levels of water soluble protein and free amino acids in brown rice germinated in a chitosan/glutamic acid solution, Korea J. Biotechnol. Bioeng. Vol. 17, No. 6, 515-519

Oh, S.H., Seo, K.W., Choi, D.S., Han, K.S. and Choi, W.G. (2000) Application effects of chitosan fertilizer on the growth of cabbage and GABA contents in the cabbage, J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol. Vol. 43, No. 1, pp. 34-38

Vahouny, G.V. 1982) Dietary fiber, lipid metabolism, and atherosclerosis, Federation Proc., 41:2801

Young, D.H. and Kauss, H. (1983) Release of calcium from suspension-cultured Glycine max cells by chitosan, other polycations, and polyamines in relation to effects on membrane permeability, Plant Physiol, 73 : 698-704

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.