최 종 연구보고서

쌀 배아 분리기 개발 및 곡류배아를 이용한 건강식품 소재 개발연구

Development of Rice Germ Separation System and Functional Food Ingredients from the separated Rice Germ

> 연 구 기 관 한국식품개발연구원

> > 농 림 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 "쌀 배아 분리기 개발과 곡류배아를 이용한 건강 식품 소재 개발연구"의 최종보고서로 제출합니다.

2002 년 11 월 22 일

주관연구기관명: 한국식품개발연구원

총 괄 연 구 책 임 자 : 김 철진

세 부 연 구 책 임 자 : 김 동철

세 부 연 구 책 임 자: 김 인환

연 구 원:이세은

연 구 원:조용진

연 구 원:김종태

연 구 원:정수현

연 구 원:김명순

연 구 원: 구미영

연 구 원:최혜선

연 구 원:고순남

요 약 문

I. 제 목

쌀 배아분리기 개발과 곡류배아를 이용한 건강식품소재 연구개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

국내에서 부산되는 쌀 배아를 고부가가치 식품으로의 활용도를 제고하기 위하여, 도정공장에서 부산되는 미강으로 부터 완전한 쌀 배아를 분리할 수 있는 도정공장 현장 활용용 분리시스템 및 분리된 배아의 산업적수요를 유발하기 위한 저장성 향상시킬 수 있는 전처리 기술 개발 및 이를활용한 음료 기질 소재화 및 배아유로부터 tocopherol 농축물 제조기술을 개발함에 본 연구의 목적이 있음.

도정시 정백미의 품질을 좋게하기 위하여 약 12분도 까지 도정도를 높혀 배아(현미의 약 1~2%)는 정백미로부터 도정 말기에 떨어져나와 거의전량이 미강(현미의 약 12% 중량)에 혼입되고 있다. 현재 국내에서 부산되는 쌀 배아는 미강에 혼입되어 저렴한 사료자원으로써 이용되고 있는 실정이나, 쌀 배아로 순수분리되고, 이들 분리된 배아의 식품 산업적 용도가 아울러 개발되어 분리된 배아의 제값을 받게되면, 이들의 잠재 부가가치를 제고시킬 수 있을 것이다. 그러므로 도정공장 현장보급이 용이한저렴한 쌀배아 분리기를 개발 및 보급방안을 마련할 필요가 있다. 그리고, 부산된 즉시 변패가 일어나기 전에 배아를 분리하여 저장성을 향상시키는 안정화 처리기술 개발하는 일도 국내 부존자원의 활용도 제고측면에서 필요한 일로 생각된다.

국민의 식생활에 건강의식이 확대되면서 건강지향적인 제품의 선호도가 급증하고 있으므로, 건강소재의 개발은 이에 크게 부응 할 수 있을 것으로 기대되며, 쌀 배아의 건강지향은 예전부터 우리나라 소비자에게 잘 알려져 있으므로, 분리 및 식품소재화 기술의 개발은 꼭 필요한 일로 생각된다

III. 연구개발 내용 및 범위

- ㅇ배아 분리기 개발
- 미강 과 쌀배아의 밀도 측정
- Fludization model 정립 및 분리 시작품제작
- -시작품의 분리능 검증을 위한 운영 시험
- -sorting screen의 opening 및 angle 조절
- -현장용 분리기 시험제작 및 운용시험
- ㅇ배아 저장 안정화 공정 확립 및 배아 음료 기질 개발
- 압출성형 조건별 효소실활률 측정/안정화 처리 배아의 저장실험을 통한 처리조건 확립
- -초미세 분쇄물의 분산성, 유화능등 개선 기법 개발
- -유화기법 최적화를 통한 분산성 및 기호성 개선기법 확립
- ○배아유 추출 공정확립
- -각 배아의 cold press, expeller 추출법에의한 추출율 및 추출유지의 성분 및 저장성 측정
- -Tocopherol/sterol의 분리농축을 위한 초임계 유체 추출분리
- -tocopherol 농축물의 저장성 분석

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

개발된 쌀 배아 분리기는 미곡종합처리장 현장에 부착용으로 개발하여, 참여기업인 대원산업(주)에 기술이전하여 보급할 예정임.

배아를 이용하여 개발된 기능성 식품소재(배아유, 농축 tocopherol, 및 음료 bases) 제조공정은 관련 산업계와 협의를 거쳐 기술이전을 위한 현장지도를 통하여 산업화를 유도함.

SUMMARY

I. Title

Development of Rice Germ Separation System and Functional Food Ingredients from the separated Rice Germ

II. Objectives and Significance

Rice germ, which theoretically constitutes 2-3 % of the whole rice kernel, is highly regarded in food and pharmaceuticals. Rice germ is therefore a valuable, although minor, milling by-products. The rice germ, mostly gets crushed during the milling and gets mixed up with bran. Only a small part of this escapes crushing. This undamaged rice germ is being a rich source of oil and a excellent article of human food. The design and fabrication of a efficiency separator of the undamaged germ from the bran fraction will be made the germ to usefull resource. And the stabilization techinques for the separted germ to use as industrial raw materials was needed.

III.. Major Results and Recomendation

During the polishing process of rice, the germ, along with the outer membrane and a part of the aleurone layer, gets separated even by mere friction. It then get mixed up with the grain, and is subject to rubbing action against the abrasive surface of the polisher. Consequently, it gets pulverized, and becomes a part of the bran. In typical polisher, for instance, 30–40% of the germ is removed during the

polishing in the first cone. Only a small part of this(0.2-0.5%), espacially in the case of raw rice, escapes crushing. This undamaged germ, together with brokens and grit is collected in the mill as the germ fraction. When the partly polished rice passes into the second cone, the remaining germ is fully removed, get crushed, and pass along with the bran fraction. The germ separator, which consist of winnowing sieve and blowing fan, have been designed and fabricated. The performance of the equipment can be separated the intact germ from germ rich fraction (which fractionated by slot-plate vacuumed from bran flow) at the capacity of 30kg bran per hour.

The composition and stability of rice germ oil prepared at different roasting temperature (160–180°C) and time(5–15 min) from rice germ were evaluated and compared with an unroasted oil sample. The color unit, phosphorus content, and fluorescence intensity of rice germ oils increased in relation to an increase in roasting temperature and time.

Twin screw extruder(DNDL-44, Buhler Brothers Co., Uzill, Switzerland) was used to stabilize lipid in rice germ under different extrusion conditions. Extusion conditions were screw speed 225 rpm, feed rate 30 kg per hour with orifice type die. The tested variables were extrusion temperature(140, 160, 180°C) and screw configuration(type I, type II). After treating rice germ by extrusion-cooking, residual peroxidase activity, protein dispersibility index, color difference of rice germ, oil press extractability, content of tocopherol, color difference of rice germ oil, acid value and peroxide value were determined.

The results were as follows;

Extrusion system parameters, specific mechanical energy(SME) and residence time, were influenced by barrel temperature and type of screw

configuration.

Residual peroxidase activity was decreased by changing screw types and protein dispersibility index was reduced with the increasing in higher barrel temperature and screw type II.

Oil press extractability of extruded rice germ was changed with screw configuration. Screw type I was slightly higher than type II. Content of tocopherol was showed a, v, β , δ -tocopherol in increased order. When rice germ treated 180°C, tocopherol content was decreased highly. Color difference(L, a and b) of extruded rice germ oil was showed that as L, a and b significantly influenced by extrusion temperature and screw configuration(p<0.001).

Change in acid value during storage was stable by extrusion-cooking of rice germ and acid value of raw rice germ was higher than that of extruded rice germ. Change in peroxide value during storage was low that of rice germ extruded with barrel temperature 140 and 160°C.

The objective of this study was to investigate the changes in the minor components, such as phosphorus, tocopherol, tocotrienol, V-oryzanol and phospholipids, of rice germ oil roasted at different roasting conditions. It were also investigated to evaluate of oxidative stability of rice germ oil roasted at different roasting conditions and to concentrate tocols from rice germ oil.

There were significant (P<0.05) differences in the phosphorus content of oils prepared at different roasting conditions. With increasing roasting time, phosphorus content significantly (P<0.05) increased. Four

phospholipid classes such as phosphatidylethanolamine (PE), phosphatidylinositol (PI), phosphatidic acid (PA) and phosphatidylcholine (PC) were identified. The major phospholipid component of rice germ oil prepared at initial roasting time (5 min) is PE. However, the proportion of PE in the rice germ oil decreased significantly (P<0.05) as roasting time increased.

The content of v-oryzanol in unroasted rice germ oil was 2.81%, whereas that of roasted rice germ oil showed 0.5% or less increment of v-oryzanol content compared with unroasted one.

Four tocopherol isomers, *i.e.*, α -, γ -, and δ -tocopherol, and three tocotrienol isomers, *i.e.*, α -, γ - and δ -tocotrienol were identified, whereas no β -tocotrienol was detectable. The content of α -tocopherol in rice germ oil gradually (P<0.05) increased, as roasting temperature and time increased.

The oxidative stabilities of rice germ oils increased with the roasting time increased. This result indicated that Maillard reaction was occurred by the roasting and these Maillard reaction products were probably attribute to stabilize rice germ oil.

To concentrate tocols(tocopherol+tocotrienol) components from rice germ oil, supercritical carbon dioxide was used. The optimum pressure and temperature showed 2200 psi and 60 °C. From this optimum condition, tocols was concentrated from 1926.5 mg/kg oil to 12605.1 mg/kg oil.

CONTENTS

Summary 5
I. Objectives ·······13
II. The state of art of the relative R & D16
III. Scope and Content of the Results16
1. Development of the Separation System of Rice Germ16
2. Study on the optimum condition of Thermal Treatment for
Stabilization of Rice Germ Oil and production of beverage base
24
A. Roasting Treatment26
B. Extrusion Treatment
C. Production of Beverage Base from Germ55
3. Study on the Extraction of Rice Germ Oil and Oil products59
IV. References ————————————————————————————————————

여 백

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요13
제 1 절 연구개발의 목적13
제 2 절 연구개발의 필요성 및 법위13
제 2 장 국내외 기술개발 현황15
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과16
제 1 절 쌀 배아 분리시스템 개발16
1. 국내 미곡종합처리장 도정공장 미강 부산 현황조사16
가. 도정공정 및 미강내 배아 혼입율 조사16
2. 쌀 배아 분리기 제작20
제 2 절 쌀 배아 안정화 처리 및 음료기질화 연구24
1. 열처리에 의한 안정화 최적 조건25
가. 볶음처리에 의한 배아의 이화학적 특성 및 유지 안정화 26
1) 볶음처리26
2) 이화학적 특성 분석방법26
3) 볶음처리 배아의 특성변화27
나. 압출처리에 의한 배아의 이화학적 특성 및 유지 안정화 31
1) 재료 및 방법31
2) 결과 및 고찰
다. 볶음처리 한 쌀 배아의 음료기질 특성
제 3 절 쌀 배아 유지 추출 및 제제화 연구59
1. 실험방법59
2. 연구내용 및 결과62
제 6 장 참고문헌100

여 백

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

국내에서 부산되는 쌀 배아를 고부가가치 식품으로의 활용도를 제고하기 위하여, 도정공장에서 부산되는 미강으로 부터 완전한 쌀 배아를 분리할 수 있는 도정공장 현장 활용용 분리시스템 및 분리된 배아의 산업적수요를 유발하기 위한 저장성 향상시킬 수 있는 전처리 기술 개발 및 이를활용한 음료 기질 소재화 및 배아유로부터 tocopherol 농축물 제조기술을 개발함에 본 연구의 목적이 있음.

제 2 절 연구개발의 필요성 및 범위

현재 국가 시책으로 약 200 여개의 미곡종합처리장이 건설 가동 중에 있으며 2004년 까지 전국에 400여 개소의 미곡종합처리장이 신축될 예정이다. 그리고, 도정시 정백미의 품질을 좋게하기 위하여 약 12분도 까지 도정도를 높혀 배아(현미의 약 1~2%)는 정백미로부터 도정 말기에 떨어져나와 거의 전량이 미강(현미의 약 12% 중량)에 혼입되고 있다.

미강에 혼입된 쌀 배아 분리시스템은 일본에서 도입되어 국내에 이미 이강유 착유공장에 설치되어 가동되고 있다. 그러나, 미강에 혼입된 배아를 분리하는 시스템으로 기류분급 및 수세기능을 갖추고 있어 장치가 크고(시간당 10 ton 미강처리) 고가(약 6억원)여서 관련업체에서 널리활용하는 데 애로가 되고 있다. 이 배아 분리시스템은 도정시 부산된 전체미강을 분리 시스템내에 투입하여야 하므로 분리기의 규모가 커질 수밖에 없는데, 도정시 배아가 주로 이탈되는 단계인 연미기에서 부산되는 미강의특징에 맞는 분리시스템을 개발하면 적은 규모의 기계장치로 배아를 분리할 수 있고, 단위 미곡종합처리장의 도정능력(시간당 5 ton 현미처리)에 적합한 시간당 100 kg의 미강을 처리하는 배아 분리능력을 갖고, 현장보급이 용이한 저렴한 쌀배아 분리기를 개발 및 보급방안을 마련할 필요가

있다. 그리고, 부산된 즉시 변패가 일어나기 전에 배아를 분리하여 저장성을 향상시키는 안정화 처리기술 개발하는 일도 국내 부존자원의 활용도 제고측면에서 필요한 일로 생각된다.

분리된 쌀 배아는 건강식품의 소재로 사용되고 있으나 전체적으로 소량이어서 산업적 수요는 미미하다. 그러나, 개발될 분리기가 확대 보급되어 년간 정백미 생산량 500 만톤에서 부산되는 쌀배아 (5,000톤)의 50%가 분리된다고 하더라도 년간 약 2,000톤의 쌀 배아가 가용자원으로 확보되면이를 산업적으로 활용할 수 있는 가공제품의 생산기술이 뒤따라야만 할 것으로 생각됨.

따라서, 본 과제에서는 분리된 배아의 산업적 수요를 유발하기 위하여 위에서 언급한 배아 분리시스템, 안정화 처리공정 (extrusion- cooking 및 표면 피복공정)개발과 아울러, 첫째, 배아로부터 기능성 성분의 파괴를 최소한 유지 착유기술을 확립하고 이의 건강식품 소재화 기술을 개발하고, 아울러 착유박을 활용한 imitation nuts류 및 음료 기질소재로 개발하기 위한 초미세 분쇄 공정의 최적화 및 분산성 향상을 위한 유화제의 선정 및 재구성 기술도입 활용한 가공제품 제조기술도 아울러 개발코자 한다.

현재 국내에서 부산되는 밀 및 쌀 배아는 밀기울 또는 미강에 혼입되어 저렴한 사료자원으로써 이용되고 있는 실정이나, 밀 또는 쌀 배아로 순수 분리되고, 이들 분리된 배아의 식품 산업적 용도가 아울러 개발되어 분리 된 배아의 제값을 받게되면, 이들의 잠재 부가가치를 제고시킬 수 있을 것 이다.

국민의 식생활에 건강의식이 확대되면서 건강지향적인 제품의 선호도가 급증하고 있으므로, 건강소재의 개발은 이에 크게 부응 할 수 있을 것으로 기대되며, 쌀 배아의 건강지향은 예전부터 우리나라 소비자에게 잘 알려져 있으므로, 이의 분리 및 식품소재화는 국민의 기대에 크게 부응할 수 있을 것이므로 배아의 분리 및 식품소재화 기술의 개발은 꼭 필요한 일로 생각된다

제 2 장 국내외 기술개발 현황

미강에 혼입된 쌀 배아 분리시스템은 일본에서 도입되어 국내에 이미미강유 착유공장에 설치되어 가동되고 있다. 그러나, 미강에 혼입된 배아를 분리하는 시스템으로 기류분급 및 수세기능을 갖추고 있어 장치가 크고(시간당 10 ton 미강처리)고가(약 6억원)여서 관련업체에서 널리활용하는데 애로가 되고 있다. 이 배아 분리시스템은 도정시 부산된 전체 미강을 분리 시스템내에 투입하여야 하므로 분리기의 규모가 커질 수밖에 없는데, 도정시 배아가 주로 이탈되는 단계인 연미기에서 부산되는 미강의 특징에 맞는 분리시스템을 개발하면 적은 규모의 기계장치로 배아를 분리할수 있고, 단위 미곡종합처리장의 도정능력(시간당 5 ton 현미처리)에 적합한 시간당 100 kg의 미강을 처리하는 배아 분리능력을 갖고, 현장보급이용이한 저렴한 쌀배아 분리기를 개발 및 보급방안을 마련할 필요가 있다.

그리고, 부산된 즉시 변패가 일어나기 전에 배아를 분리하여 저장성을 향상시키는 안정화 처리기술 개발하는 일도 국내 부존자원의 활용도 제고 측면에서 필요한 일로 생각된다.

분리된 쌀 배아는 건강식품의 소재로 사용되고 있으나 전체적으로 소량이어서 산업적 수요는 미미하다. 그러나, 개발될 분리기가 확대 보급되어 년간 정백미 생산량 500 만톤에서 부산되는 쌀배아 (5~10 만톤)의 50%가 분리된다고 하더라도 년간 약 3만톤의 쌀 배아가 가용자원으로 확보되면 이를 산업적으로 활용할 수 있는 가공제품의 생산기술이 뒤따라야만 할 것으로 생각됨.

따라서, 본 연구에서는 분리된 배아의 산업적 수요를 유발하기 위하여 위에서 언급한 배아 분리시스템, 안정화 처리공정 (extrusion-cooking 및 표면 피복공정)개발과 아울러, 첫째, 배아로부터 기능성 성분의 파괴를 최소한 유지 착유기술을 확립하고 이의 건강식품 소재화 기술을 개발하고, 특히, 음료 기질소재로 개발하기 위한 습식분쇄 공정의 최적화 및 분산성 향상을 위한 유화제의 선정 및 재구성 기술도입 활용한 가공제품 제조기술도 아울러 개발할 필요가 있다.

제 3장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 쌀 배아 분리시스템 개발

1. 국내 미곡 종합처리장 도정공장 미강 부산 현황 조사

<u>도정공정 분석</u>: 미곡종합처리장을 사용 정미기 및 배열에 따라 3가지 유형으로 분류하고, 각 유형별로 3~4 개소의 미곡종합처리장의 미강 발생 률 및 배아 혼입율을 조사하였다.

실험실적으로 온전한 배아를 분리하기 위하여 우선, 입도에 의한 sieve 분별하고, 이 때 혼입된 쇄미는 비중 선별하여 온전한 배아의 혼입율을 측정하였다. 입도가 같은 쇄미와 온전한 배아의 비중을 혼합 solvent(비중 0.8~1.4)를 사용하여 측정하였다.

가) 도정공정 및 미강내 배아 혼입율 조사

전국에 걸쳐 미곡종합처리장의 도정기 배열 형태는 표 1-1과 같이 3가지 유형으로 대별할 수 있었다. 전형적인 연삭/마찰/연미기 유형과, 연삭후 원파스 도정기로 이루어진 제 2유형과, 원파스 단독인 3유형으로 분류되었다. 이들 도정공장의 도정중 발생하는 미강의 양은 표1-2와 같이 현미중량의 약 10~6%로 다양하였다.

또한 발생 미강을 체로 쳐서 1.18 mm (20 mesh)를 통과하고 0.85 mm의 체에 걸리는 획분에 완전한 형태를 지닌 배아와 같은 크기의 쇄미가 모였다. 그리고 이 획분을 쇄미와 배아로 분리하기 위하여 각 각 비중을 측정한 결과 배아는 1.18 - 1,26사이였고 쇄미는 1.38 - 1.42 였고, 획분을 비중 1.31 혼합용매(크로르폼: 메탄올 3:1)에서 쇄미와 배아를 완전 분리할수 있었다.

표 1-1. 조사된 도정공정의 도정기 배열 유형

지역	농협명	도정기 배열	제조국
경기 강화	신김포	연삭+마찰+연미	국내제품
경기 용인	백 암	연삭+마찰+습식연미	일본제품
경기 양주	남 면	연삭+마찰+습식연미	일본제품
경북 상주	함 창	연삭+마찰	국내제품
경북 의성	다 인	연삭+마찰	"
경북 문경	신 동	연삭+마찰	"
경북 안동	풍 산	연삭+원파스	44
경북 구미	선 산	연삭+원파스	"
전북 정읍	고 부	원파스	دد
전북 익산	이 리	원파스+원파스(입형)	66
경북 예천	용궁	원파스(입형)	u
경남 함안	평화농산	원파스+연미기	44

표1-2. 조사 대상 도정공장의 현미 대비 미강 발생율 및 미강내 배아 혼입율(중량 %)

도장공장명	현미 (g)	백미 (g)	미강 (%)	germ/미강(%)
다인농협(1)	6.476	6.017	7.09	3.52
함창농협(1)	6.479	5.832	10.24	5.94
산동농협(1)	6.239	5.798	7.07	3.50
선산농협(2)	6.433	5.915	8.05	1.40
풍산농협(2)	6.305	5.768	8.23	4.53
용궁농협(3)	6.149	5.634	8.38	5.12
평화영농(3)	6.318	5.901	6.60	3.12

a) 현미 300립 무게 b) 백미 300립 무게

전국 11개 도정공장에서 수집한 미강시료 14점의 입도 분포 및 완전배아 혼입률은 표 1-3과 같았다. 일반적으로 배아의 현미에 대한 중량비는 1~2%로 알려져 있으나, 실재로 미강 발생율을 평균 9%로 하였을 경우현미에 대한 완전 배아의 중량비는 0.1~0.3% 범위 였다.

일부 미곡종합처리장(김포, 대한) 에서는 미강 집진기 하단에 바아 1차 선별기(경사판/slot/cyclone)를 설치하여 미강으로부터 배아를 1차 선별하고 있었는 데, 이들 1차 선별 배아를 분석한 결과, 중량으로 완전 배아 30~35%, 같은 크기의 쇄미가 8~15%내외 그리고 분쇄 배아와 미강이 40~50%를 차지하고 있었다.

전국 12 개 도정공장 현장을 방문하여 도정기의 종류 및 배열현황을 조사하여 크게 3 가지 유형으로 분류하고, 이들 유형별 미강 발생율 및 미강내로 완전 쌀 배아 혼입율을 조사한 결과를 바탕으로, 1차 연삭식 도정기에서 발생한 미강에 완전 배아 혼입율이 높은 것을 확인하였다. 상기 얻어진 배아의 물리적 특성을 고려하여, 쌀배아 분리기의 사양은 기존의 비중 선별기를 기본으로 하여 미곡종합처리장의 미강 발생율 및 배아 혼입율등 도정공정 현황자료를 바탕으로 결정하여 사양에 적합하도록 시작하였다.

표 1-3. 수집 미강 시료의 입도분포 및 완전 배아 혼입률

Sample _			Weight	% on	Sieve (r	nm open)		germ
Source	2.00	1.961	1.400	1.18	0.850	0.500	0.250	pan	(% bran)
김포(연삭)	0.00	0.00	0.67	1.38	8.94	8.52	53.42	27.07	6.12
(연삭+마찰)	0.00	0.00	1.43	2.11	6.60	7.38	30.78	51.23	3.24
(1차 선별)	0.00	0.01	0.95	2.08	43.48	32.73	17.73	3.02	36.12
대한(1차)	0.00	0.00	1.89	5.48	58.81	23.82	8.77	1.24	39.83
고부농협	0.43	0.29	2.43	3.17	14.11	12.25	27.80	39.54	6.49
이리농협	0.00	0.02	0.16	0.47	8.61	15.84	31.92	42.98	4.78
백암농협	0.05	0.00	0.08	0.40	10.67	13.56	35.17	40.07	5.24
양주연합	0.00	0.00	0.02	0.10	7.43	10.96	30.20	51.28	5.10
평화영농	0.00	0.00	0.09	0.22	2.84	8.90	33.60	54.35	1.34
풍산농협	0.00	0.00	0.45	1.16	13.84	14.79	27.14	42.62	7.62
용궁농협	0.00	0.00	0.00	0.02	3.36	13.23	34.98	48.41	2.05
함창농협	0.00	0.00	0.07	0.20	4.86	12.24	34.38	48.25	2.82
선산농협	0.00	0.00	0.07	0.20	4.97	12.24	34.38	48.25	0.87
다인농협	0.00	0.00	0.06	0.16	3.47	11.17	34.31	50.83	1.72
산동농협	0.00	0.00	0.37	0.87	7.89	10.60	26.71	53.54	3.90

쌀 배아를 효율적으로 분리하기 위해서는 도정공장의 미강 수집장치인 집진기 하단에 1차 분리기(흡입식 비중 선별기 또는 체분리기)로 1차 분 리한 후, 정밀 비중선별기로 완전 배아를 선별하는 2중 분리 체계가 적절 하다는 결과를 도출하였다

2. 쌀 배아 분리기 제작

쌀 배아 분리기 기본사양 적출: 미강에 혼입된 완전 배아의 크기(입도) 범위 및 비중 측정 결과를 바탕으로 비중 선별기 원리를 이용한 square wire mesh(opening 0.85mm, 815x1350mm)의 선별판을 주요 부품으로하고, 송풍장치, 집진장치를 주변장치로 이루어진 쌀배아 분리기를 설계하고 시작하였다. 주요 부가 기능은 선별판의 각도, 회전수등을 조절하여 현장에 맞출수 있으며, 입도(크기)가 작은 입자(미강 또는 분쇄된 배아)은 체 하단으로 모이고, 크기가 같은 입자(쇄미 및 완전 배아)는 비중 차이에 의하여 선별 창으로 모여 분리되는 시스템을 구축하였다.

미강내 혼입된 완전 배아를 분리하기 위하여, 비중선별기의 원리를 이용한 분리기를 제작하였다. 배아 분리기의 주요 부품인 선별판은 815 X 1 350 mm 크기의 square wire mesh (opening 0.85 mm)로 제작하여 송풍부유 및 진동 회전할 수 있도록 하여, 크기가 작은 입자는 체 선별되고 통과하지 않은 입자 (배아와 쇄미의 혼합물)는 진동 회전에 의하여 경사각을따라 위로 이동거리차에 의하여 분리되도록 하였다. 분리된 배아는 mesh표면에 부착한 baffle에 의하여 선별창을 따라 수집되고, 비중이 큰 쇄미 등은 상부의 배출구로 배출되도록 고안하였다.

선별판의 경사각도 및 회전진동수의 조절장치를 부착하고, 1 HP 구동 모타를 부착하였다. 선별 판 밑으로 송풍을 위하여 5HP motor로 구동되 는 Fan (turbo type)을 부착하였다.

부속장치로는 투입 Hopper 및 집진 장치를 부착하였다. 설계의 기본 사양은 표 1-4 에 나타내었고, 장치의 구조는 그림1-1에 나타낸 것과 같다.

표 1-4. 개발 쌀 배아 분리기의 기본 사양

구 분	사 양	нJ	고
처리용량	0.3 ton/hr (미강)		
규격	W 1460 x L 1240 x H 1080 (hopper 부 제외)	-	
소요동력	구동 motor : 0.75 KW(1 HP) x 6P(50/60 Hz)		
	Fan motor : 3.7 KW (5 Hp) x 4 P(50/60 Hz)		i
소요풍량	100~150 m³/min		
주요 기능	기계식 진동 조정장치, 선별판 종ㆍ횡 각도조정,		
	비중 6 등급 구분 가능,		
주변장치	원료 투입 hOpper, 집진장치		

2. 개발 분리기 구조

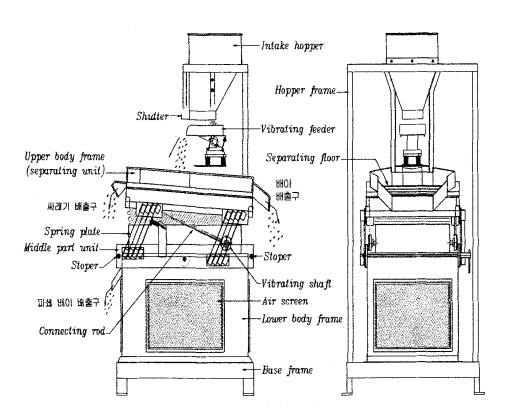


그림 1-1(a) 배아 분리 장치 외형도

배아선별기 외형도

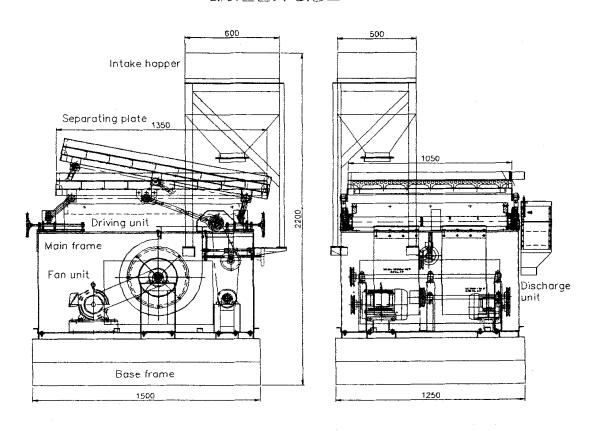


그림 1-1 (B) 최종 제작된 배아 분리기의의 재원

제 2 절 쌀 배아 안정화 처리 및 음료 기질화 연구

현미의 도정 부산물인 미강에 혼입되는 쌀 배아는 쌀 구조 중 2%를 차지하며, 20%이상의 지방을 함유한다. 단백질 함량의 경우 현미의 2배 이상으로 나타났으며, 비타민 A, B, E 등을 함유하고 있어 그 기능성을 인정받고 있다. 토코페롤은 대부분 식물유에 300~1,000 ppm 함유되어 있고 생리활성작용 뿐만아니라 항산화작용, 그 밖에 체내에서 항암작용, 혈관내 질병예방에 효과적인 기능을 한다는 것이 알려져 왔다.

쌀 배아 유지와 같은 식용유지가 수분과 접촉하고 있는 상태에 있을 경 우, 유지분자들은 가수분해되어 지방산과 글리세롤을 형성한다. 산, 알칼 리, 가열에 의해서 가수분해가 촉진되는데, 특히 리파아제, 리폭시게나아 제와 같은 유지 가수분해 산화효소로 인해 급속히 촉진된다. 이러한 유지 가수분해 효소의 활성으로 인해 쌀 배아를 산업적 가공식품 및 유지제품 으로 이용하는데 많은 문제점이 야기된다. 또한 이중결합을 갖고 있는 불 포화지방산의 양이 많을수록 산패의 속도가 빨라진다. 쌀배아의 지방산 조성은 linoleic acid, oleic acid, palmitic acid, stearic acid, linolenic acid, myristic acid가 각각 40%, 34.7%, 21.1%, 1.5%, 1.3%, 0.03%를 나타냈으 며, 저장 중 linolenic acid을 제외한 linoleic acid, oleic acid의 조성은 건조 처리나 저장온도에 큰 영향을 받지 않았다고 하였다. 쌀 배아의 저장성 향 상을 위하여 가스 충전법, 화학적 처리법, 저온저장법 및 열처리법등의 전처 리법이 연구되었으며, 전처리방법 중 지방가수분해효소의 활성을 억제하 거나 실활시켜 저장 중 함유유지를 안정화시키는 열처리 방법만이 실용화 가능성이 있어 가장 폭 넓게 연구되었다. 열처리방법은 수증기처리 후 건조 냉각하는 방법과 열풍으로 직접 가열 · 건조하는 방법으로 대별된다.

Vetrimani 등은 많은 양의 지방을 함유한 밀 배아, 미강과 같은 부산물에 안정화 처리방법으로 180초 동안 마이크로웨이브 처리한 경우 리파아제의 활성은 대조구에 비해 40%까지 감소했으며, 리폭시게나아제는 0%로완전히 실활되었다고 하였고, Wang과 Toledo는 수분첨가를 달리한 콩을마이크로웨이브 처리를 하였을 때 처리시간과 수분함량이 많을수록 높은실활율을 나타내었다고 하였다.

그러나 이러한 기존의 열처리방법은 쌀 배아내 가수분해효소를 실활시켜 저장중 유리지방산의 생성을 억제시킬 수 있으나, 배아내에 존재하는 유지는 지방구로 존재하기 때문에 단순 열처리는 유지의 추출에는 전혀영향을 미치지 못한다고 하였다.

압출성형공정은 단시간 고온처리에 의한 가열효과뿐만 아니라 고압 및 강한 전단력을 동반하여 혼합, 절단, 파쇄, 가압, 성형, 팽화, 건조, 살균 등 의 각종 단위공정을 단일 기계에 의해서 행할 수 있는 다목적 식품기계로 서 각종 식품가공에 이용되고 있다. 또한 압출성형공정은 가열효과 이외 에도 고압과 강한 전단력을 수반하여 보다 효율적으로 세포벽을 용해시키 는 작용을 하며, 다른 열처리 공정과 비교하여 압출성형으로 섬유소를 처 리했을 때, 현저히 높은 수용성 식이섬유를 생성했다는 보고도 있다.

김 등은 티아민, 리보플라빈, 니아신과 같은 비타민 B군의 경우 압출성 형 공정이 단순 가열처리보다 높은 비타민 잔존율을 나타낸다고 하였다.

1. 열처리에 의한 안정화 최적조건확립

쌀 배아의 효율적 이용을 위한 압출성형에 의한 최적 안정화 처리조건 처리조건의 범위를 결정하기 위하여, 우선 처리 쌀 배아의 볶음조건에 따 론 쌀 배아 및 압착유의 여러 가지 이화학적 변화 및 저장 안정성을 살펴 보았으며, 압출 안정화 범위를 확정하여 그 범위 내에서 압출성형 처리하 여 처리의 효과를 분석하였다. 가. 볶음 처리에 의한 쌀배아 이화학 특성 및 유지 안정화 효과 분석

1) 볶음처리

볶음기(Model TS 6000)를 일정온도 (150 ℃, 170 ℃, 190 ℃)까지 상 승시킨 후 시료(쌀배아) 200g을 볶음기에 넣고 각 온도 조건에서 5분, 10분, 15분간 볶음처리 하였다.

2) 볶음처리 배아의 이화학적 특성 분석방법

잔존 Peroxidase activity 측정: AOCS 방법을 변형하여 측정하였다. 탈지한 시료(0.5g-2g)을 Buffer(pH7) 30ml와 함께 3분간 Blending하였다. 이를 5000rpm에서 20분간 원심분리한후 상등액을 취하여 glass filter로 여과시킴으로서 조효소액을 만들었고 Guaiacol sol'n(18mM), H_2O_2 sol'n(8mM)와함께 각각 1ml씩 취하여 436nm에서 10분동안 흡광도를 측정하여 $\Delta O.D$ 값을 구하였다. 잔존활성 $(residual\ activity)$ 은 대조구의 활성에 대한 백분비로나타내었다.

Nitrogen Dispersibility Index(PDI): AOCS 방법을 변형하여 측정하였다. 탈지한 시료(2-3g)을 증류수 150ml과 함께 3분간 Blending 한후 20ml의 증류수로 Blending flask 에 묻은 거품과 잔여물을 깨끗이 닦아 원심분리 bottle에 옮겼다. 5000rpm에서 20분간 원심분리한 후 상등액을 취하여 glass filter로 여과하였다. 여과액의 Nitrogen 함량을 켈달법에 의하여 측 정한 후, total nitrogen으로 나누어 PDI를 계산하였다.

전처리 배아의 저장안정성 측정: 처리 배아의 일정량을 용기에 펼친 후, 30℃에 저장하면서 함유 유지의 산가 및 과산화물가를 측정하였다.

3) 볶음처리에 의한 쌀배아의 특성변화

가) 일반성분 및 유리당

쌀 배아 및 밀배아의 일반성분의 분석결과는 표 2-1에 나타내었다. 쌀 배아의 경우에는 지방함량이 28 % 이상인 반면에 밀 배아의 경우에는 11% 내외로 매우 낮았다. 단백질함량은 크게 차이가 나지 않았으며, 유리당의 경우 sucrose가 거의 대부분을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

표 2-1. 쌀 및 밀 배아의 일반성분 및 유리당 분석 (단위:%)

	Rice germ	Wheat germ
조단백	22.51	32.63
조지방	28.80	12.39
회 분	8.36	5.01
조섬유	4.76	5.03
탄수화물	35.57	44.93
유리당	7.74	8.32
glucose	0.54	0.16
fructose	0.44	0.07
sucrose	6.19	4.38
raffinose	0.57	3.71

나) 이화학적 특성 및 저장성

(1) Protein Dispesibility Index 및 Peroxidase 잔존활성

표 2-2에서와 같이 PDI는 볶음처리의 온도가 높아질수록 감소되었고 또한 같은 온도 에서 10분 처리시 5분 처리보다 더욱 많은 감소를 나타내 었다. 한편 지표효소의 활성은 거의 실활되었다.

(2) 저장중 유지의 Peroxide Value 및 Acid value 변화

Raw는 저장 중에 POV 값의 변화가 상대적으로 적었으나 볶음처리시에는 처리온도가 높을수록 저장 중 POV 값의 변화가 커지는 경향을 나타내었는데 이는 raw의 경우 유도기간으로써 산화생성물들의 형성속도가 급격하게 증가되기 이전의 상태이고 볶음처리는 유도기간을 단축시킴으로써 상대적으로 산패발생을 촉진시키기 때문인 것으로 사료된다. 한편 190℃ 볶음처리시에는 peroxidase가 실활되어 저장 중의 POV 값이 비교적 안정한 경향을 나타내었다.

표 2-2. 볶음 처리에 의한 단백질 용해도(PDI) 및 Peroxidase의 활성변화

$\underline{\text{Temp.}(\mathbb{C})}$	Time(min)	PDI	R.A(%).
Raw		62.76	100
150	10	22.12	0.37
160	5	29.10	2.30
	10	20.53	_
170	5	22.27	0.17
	10	14.18	words.
180	5	22.03	0.05
	10	13.00	_
190	5	19.32	0.01
	10	13.41	

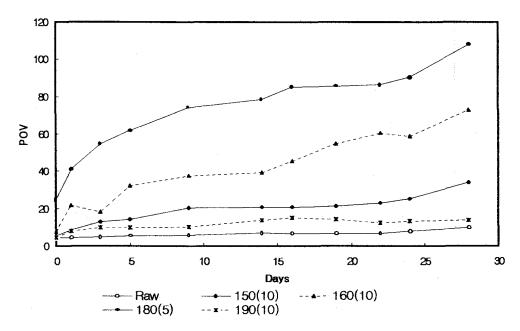


그림 2-1 볶음 온도에 따른 쌀 배아의 저장중 과산화물가 변화

복음처리 온도가 높아질수록 함유유지의 산가(AV) 변화가 적었으나, 180℃ 이상 복음 처리시에는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 볶음처리시료는 raw에 비하여 전체적으로 AV 값이 낮게 나타났고 저장 중에 비교적 안정한 경향을 나타내었다.

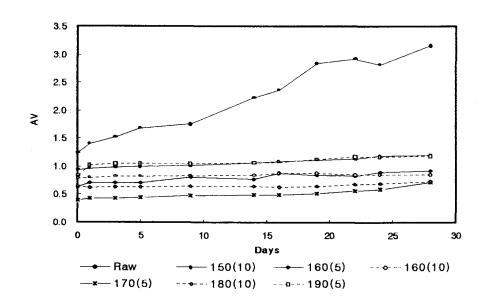


그림 2-2 복음온도에 따른 배아의 저장중 함유 유지의 산가변화

나. 압출처리에 의한 쌀 배아 이화학적 특성 및 유지 안정화

쌀 배아의 지방 가수분해효소 및 lipoxigenase를 가열 불활성화시켜, 저장 중 유리지방산의 증가를 억제시키는 방법으로 압출성형 공정을 이용하였다. 따라서 쌀 배아를 압출성형시켜 리파아제의 활성을 측정하면, 쌀배아가 받은 열처리정도와 저장성을 예측할 수 있을 것이다. 리파아제의 활성을 측정하는 일은 복잡하고, 많은 시간이 소요되기 때문에 리파아제보다열에 훨씬 안정한 페르옥시다아제를 지표효소로 하여 그 활성을 측정함으로써 리파아제의 실활정도를 예측할 수 있었다.

본 연구에서는 쌍축압출성형기를 사용하여 압출성형 온도(140, 160, 18 0°C)와 스크류의 조합을 달리하여 처리한 쌀 배아의 잔류 페르옥시다아제 활성, 단백질 분산지수, 유지 착유율, 색도변화, 토코페롤 함량변화, 저장중 유지의 산가 및 과산화물가 변화를 측정하여 압출성형 온도 및 스크류조합이 쌀 배아의 이화학적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

1) 재료 및 방법

가). 실험재료

시료용 쌀 배아는 1999년산 동진벼를 경기도 김포시의 신 김포농협 미곡 종합처리장에서 도정하는 과정 중, 부산된 미강으로부터 분리수집 한 것이 다. 이를 -5℃냉동고에 보관하면서 실험하였다.

나). 실험방법

① 압출성형 배아 시료제조

압출성형 공정: 쌍축압출성형장치(DNDL-44, Buhler Brothers Co., Uzill, Switzerland)를 사용하여 지름이 3 mm인 원형 사출구 하나를 열어서 압출성형하였다. 쌀 배아의 투입량은 30 kg/hr씩 투입하면서 스크류 회전속도는 225 rpm으로 하였다. 바렐온도는 140, 160, 180℃로 원료투입

구로부터 3, 4번 바렐을 가열하면서 압출성형 시켰으며, 스크류 조합은 역방향스크류가 두 곳으로 위치한 형태(type I)와 한 곳으로 위치한(type II)형태를 사용하였다. 압출성형 시작 후, 약 10분 동안 운전조건 평형에 도달한 다음 각 조건에서의 시료를 채취하여 공시료로 하였다. 사출구와 스크류 전면사이에 thermocouple 및 tranducer를 통하여 압출성형온도와 압력을 측정하였다. 자세한 압출성형의 조건은 표 2-3과 같고 사용된 압출성형기의 구조를 Fig. 2-3에 나타내었다.

체류시간: 체류시간은 Mahungu 등⁽¹⁶⁾의 방법으로 측정하였다. 정상적으로 쌀 배아가 투입되는 조건하에 원료투입구를 통해 붉은색 식용 색소를 넣은 후, 5초 간격으로 200초 동안 시료를 채취하였다. 색소가 혼합된 압출성형 물을 70℃ 건조기에서 완전히 건조 후, blender(CGS-2500, Sunbo, Seoul, Korea)로 약 2분간 곱게 분쇄하여 페트리디쉬에 담은 후, 색차계(CR-200, Minolta Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 명도(L), 적색도(a), 황색도(b)를 측정하였고 적색도(a)를 선택하여 다음과 같은 식에 의하여 체류시간을 계산하였다.

Residence time(sec) =
$$\frac{\sum_{0}^{t} tC\triangle t}{\sum_{0}^{t} C\triangle t}$$

c: red color concentration, t: time(sec)

Table 2-3. Screw configuration and extrusion condition

$L^{1)}/D^{2)}$ ratio	20
Screw Type I	66^{3} R ⁴⁾ × $3^{5)}$, KD ⁶⁾ (R/L ⁷⁾ /R), 44R × 5, RSE ⁸⁾ (L/R),
	$44R \times 4$, RSE(L/R/L), $33R \times 5$, ST ⁹⁾
Type II	$66R \times 3$, KD(R/L/R), $44R \times 9$, $33R \times 1$,
	RSE(L/R/L/R/L), 33R × 4, ST
Screw speed	225 rpm
Feed rate	30 kg/hr
Die	orifice type (Φ3mm)

¹⁾L: length, ²⁾D: diameter, ³⁾Screw pitch, ⁴⁾R: right handed,

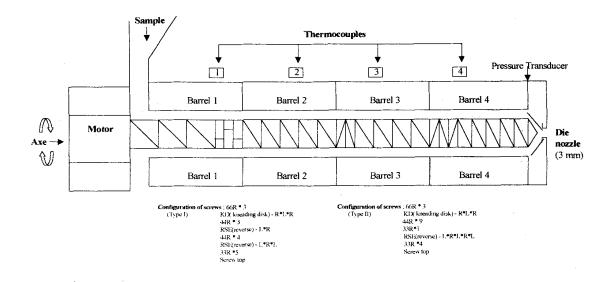


Fig. 2-3. Schematic diagram of twin-screw extruder

 $^{^{5)}}$ The number of screw, $\,^{6)}\!\mathrm{KD}\!:$ kneading disk element,

⁷⁾L: left handed, ⁸⁾RSE: reverse screw element, ⁹⁾ST: screw tip

② 압출성형 배아의 특성분석

<u>일반성분 분석</u>: AOAC 방법으로 수분함량, 조지방 , 조단백, 조섬유, 회분함량을 측정하여 이를 건량기준으로 표시하였다.

유리당: 쌀 배아의 유리당 분석은 신 등의 방법을 이용하였으며, 이온 크로마토그래프(Dionex Bio LC)를 이용하여 분석하였다. n-hexane을 이용하여 탈지시킨 쌀 배아 10 g을 각각 둥근바닥 플라스크에 취하고, 80% 에 탄올 100 mL를 정확히 가한 후 환류냉각기를 연결하여 80℃ 수욕상에서 2시간 동안 추출하였다. 상등액을 취하였고 잔류물은 동일한 방법으로 2회 반복 추출하였다. 이와 같이 추출된 상등액을 5000 × g에서 30분간 원심분리하여 여과시킨 후 감압농축기를 이용하여 농축시켰고 HPLC용 water를 이용하여 100 mL로 정용하였다. 이에 음이온 및 양이온 혼합교환수지(TMD-8, Sigma, MO, USA) 5 g을 넣어 교반시킨 후, membrane filter(pore size 0.45 μm)로 여과하여 Table 2-4와 같은 조건으로 측정하였다. 당의 정성 및 정량을 위한 표준물질로 glucose, fructose, sucrose, maltose, raffinose (Sigma, MO, USA)을 사용하였다.

Table 2-4. Operating condition for sugar analysis by ion chromatography

Instrument	Dionex Bio LC(Dionex, Sunnyvale, CA 94086)
Column	Carbopac PA 1(4.0×250 mm)
Eluant	150 mM NaOH
Flow rate	1.0 mL/min
Chart speed	1.0 cm/min
Detector	PAD(3K)

전류 페르옥시다아제 활성 측정: 압출성형 처리한 쌀 배아의 잔류 페르옥시다아제 활성(residual peroxidase activity)은 Bergmeyer방법을 변형하여 측정하였다. Soxhlet장치를 이용하여 탈지시료를 만들었으며 탈지시료 0.5~2 g을 0.1 M Na₂HPO₄ 와 0.1 M NaH₂PO₄를 61:39로 섞어 만든 pH7 phosphate buffer 40 mL과 함께 3분간 blender(CGS-2500, Sunbo, Seoul, Korea)를 이용하여 균질화하였다. 이를 5000 × g에서 20분간 원심분리한 후 상등액을 취하여 유리필터로 여과하여 조효소액을 만들었으며, cuvette 에 18 mM Guaiacol 1mL과 8 mM H₂O₂ 1 mL을 취한후, 이 조효소액을 가하여 436 nm에서 10분동안 분광광도계(V-550, Jasco Co., Japan)를 이용하여 흡광도를 측정하여 ΔO.D값을 구하였으며, 잔류 페르옥시다아제 활성은 대조구(ΔO.D:136.46/min)에 대한 %값으로 나타내었다.

단백질 분산지수: 단백질 분산지수(protein dipersibility index)는 AOCS 방법을 이용하여 측정하였다. Soxhlet장치를 이용하여 탈지한 시료 3.0 g에 중류수 150 mL을 가하여 3분간 blender(CGS-2500, Sunbo, Seoul, Korea)를 이용하여 균질화한 후 20 mL의 중류수로 용기에 묻은 거품과 잔여물을 깨끗이 닦아 원심분리용기에 옮겨 5000 × g에서 20분간 원심분리한 후 상등액을 취하여 유리필터로 여과하였다. 이 여액 10mL를 분해관에 취하여 potassium sulphate와 selenium이 10:1로 섞인 분해촉매제 2개를넣고 99.9% H₂SO₄ 10 mL를 가하여 분해시킨 후 단백질 분석기(KJELTEC SYSTEM, Foss electric, Sweden)를 이용하여 중류, 적정과정을 거쳐 수용성 단백질함량을 계산하였고, 같은방법으로 전처리를 하지않은 탈지시료의 총 단백질함량을 구하였으며, 다음과 같은 식에 의해 단백질 분산지수를 구하였다.

Water Dispersible Protein

$$= \frac{(S-B) \times 0.0014 \times N \times D \times 100}{\text{sample(g)}}$$

S: titer of sample (mL) B: titer of blank (mL)

N: nitrogen factor D: dilution factor

Protein Dispersibility Index(PDI)

= water dispersible protein(%) × 100 total protein(%)

<u>색도:</u> 압출성형 조건별로 처리한 쌀 배아의 색도는 색차계(CR-200, Minolta Co., Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다. 쌀 배아를 blender(CGS-2500, Sunbo, Seoul, Korea)로 2분간 분쇄하여 페트리디쉬에 담은 후, L(명도), a(적색도), b(황색도)를 측정하였다.

<u>착유율</u>: 온도 및 스크류조합을 달리하여 압출성형 처리한 쌀 배아의 착유율은 유압식 착유기(Carver Laboratory press, Carver Inc., USA)를 이용하여 압력을 1000 kg/cm^2 으로 유지하면서, 2시간 30분 동안 착유하였다.

<u>토코페롤 함량</u>: 시료는 AOCS방법에 따라 alkali를 이용 중성지질을 제거한 후 분석하였고 측정조건은 Table 2-4에 나타내었다.

Table 2-5. HPLC conditions for tocopherol analysis

HPLC System: Pump (PU-1580, Jasco, Japan)

Fluorescence Detector (1520, Jasco, Japan) Column Block (Co-1560, Jasco, Japan)

Data acquisition system (Bowin 4.1, Jasco, Japan)

Column : Lichrospher Si-60 (5 µm, 4.6 × 250 mm, Merk, Germany)

Column Temp: 25℃

Eluent : Hexane: Ether: Isopropanol = 90: 5: 5

Flow rate : 1 mL/min

Detector : Excitation = 298 nm, Emission = 325 nm

Injection vol : 20 µL

유지의 색도: 착유한 유지의 색도는 spectrocolormeter(Color Quest II, Hunter Lab, USA)를 이용해 측정하였다. 백색판을 표준으로 하였으며, 쌀배아 유지 50 mL을 색도 측정용 용기에 넣은 후 L(명도), a(적색도) 및 b(황색도)를 측정하였다.

③ 압출성형 배아의 저장 중 변화

전장조건: 조건별 압출성형 처리된 쌀 배아를 blender(CGS-2500, Sunbo, Seoul, Korea)를 이용하여 곱게 분쇄한 후, 약 25 g씩 페트리디쉬에 담아 2 5℃ incubator (B.O.D incubator, Myoungsung Engineering, Seoul, Korea)에서 80일 동안 저장하면서 7일에 한번씩 시료를 취하여 산가 및 과산화물가를 측정하였다.

산가: 저장 중 산가는 Hautfenne 등의 방법을 이용하여 측정하였다. Soxhlet 장치를 이용하여 유지를 추출시켰고 용매를 완전히 제거한 후, 유지 1~3 g을 250 mL 삼각플라스크에 정확히 취하여 에테르와 에탄올이 1:1로 섞인 혼합용액 100 mL을 가하여 섞었다. 지시약인 1% 페놀프탈레인 용액 2~3 방울을 가하고 EtOH용해 0.1 N-KOH로 적정하여 미홍색이 유지될 때를 종말점으로 하였으며, 시료가 없는 상태에서 공시험을 하였다.

$$AV(mg KOH/g oil) = \frac{(V-v) \times 5.611 \times F}{sample(g)}$$

V: 본시험의 EtOH용해 0.1N-KOH용액의 적정 소비량 (mL).

v: 공시험의 EtOH용해 0.1N-KOH용액의 적정 소비량 (mL).

F: EtOH용해 0.1N-KOH용액의 역가.

과산화물가 : 저장 중 과산화물가는 AOCS (23) 방법을 이용하여 측정하였다. Soxhlet 장치를 이용하여 유지를 추출시켰고 용매를 완전히 제거한 후, 유지 1~3 g을 250 mL 삼각플라스크에 정확히 취하였다. 여기에 초산과 크로로포름이 3:1로 혼합된 용액 30 mL을 넣고 섞은 후, 포화 요오드화칼륨용액 1 mL과 증류수 75 mL을 넣어 잘 섞었다. 1% 전분용액 1 mL를 지시약으로 하여 0.01 N-티오황산나트륨 용액으로 적정하여 투명한 색이 유지될 때를 종말점으로 하였다. 시료가 없는 상태에서 공시험을 하였고, 이를 유지 1 kg에 함유된 과산화물의 mg당량수로 나타내었다.

$$POV(meq/kg) = \frac{(V-v) \times F \times 0.01 \times 1000}{sample(g)}$$

V: 본 시험의 0.01N-티오황산나트륨 용액의 적정소비량 (mL).

v: 공 시험의 0.01N-티오황산나트륨 용액의 적정소비량 (mL).

F: 0.01N-티오황산나트륨 용액의 역가.

<u>통계처리</u>: 일반성분 및 유지의 색도 측정 시 실험을 3회 반복하였으며 이를 평균치로 표시하였다. 실험결과는 SAS 통계 프로그램을 사용하여 일원 분산분석을 실시하였다.

2). 결과 및 고찰

가). 일반성분 분석

본 연구의 원료로 사용된 쌀 배아의 일반성분 및 유리당 함량을 분석한 결과는 Table 2-6, 7과 같다. 일반성분의 경우 조지방 27.5%, 조단백20.6%, 회분 7.5%, 조섬유 3.4%를 나타내었다. 신 등의 쌀 배아에 관한연구에 따르면 조지방 24.4%, 조단백21.2%, 회분 8.1%, 조섬유 3.2%로본 연구의 결과와 유사하였다. 총 유리당 중, 조성은 sucrose 79.97%로 가장 많은 양을 차지하였으며 raffinose 7.36%, glucose 6.98%, fructose 5.68%를 나타내었다.

한편, Juliano는 쌀 배아내 유리당 중 glucose가 31%, fructose가 4%라고 보고한 바 있다. 이는 본 연구결과와 다소 다른 결과를 나타내는 것으로써, 쌀의 품종, 재배지역 및 기후 등의 인자에 영향을 받는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 2-6. Proximate composition of raw rice germ (unit: %)

		Com	position		
	Moisture	Lipid	Protein	Ash	Fiber
Rice germ	4.5	26.2	19.7	7.2	3.3
		(27.5)	(20.6)	(7.5)	(3.4)

(A): dry basis.

Table 2–7. Content of free sugar of rice germ (unit: %)

Composition						
Eroo gugar —	Sucrose	Raffinose	Glucose	Fructose		
Free sugar –	79.97	7.36	6.99	5.68		

나). 압출성형 배아의 특성

① 압출성형 중 시스템 변수 측정

압출성형 조건을 달리하여 쌀 배아를 압출성형 처리하는 과정 중 일어나는 압출성형 시스템 변수의 변화를 Table 2-8에 나타내었다.

바렐의 온도는 140, 160, 180℃로 유지하였으나, 열손실 차가 커 실제 압출성형온도는 가열온도와 일치하지 않았다. 즉 140℃로 가열한 경우의 실제 압출성형온도는 약 120℃로 나타났고, 160℃로 가열한 것은 약 140℃, 180℃의 경우는 약 140℃로 나타났다. 또한 160℃이상으로 가열했을 때, type I 이 type Ⅱ보다 약 5℃정도 낮게 나타났다. 이러한 차이는 스크류 type Ⅱ가 type I 보다 역방향스크류의 조합형태가 조밀하여, 더 큰 물리적 전단력 발생과 체류시간을 제공하기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 사출구 압력은 140℃로 가열한 경우 type I, type Ⅱ 형태 각각 7, 4 bar를 나타냈으며 160, 180℃으로 가열한 경우 스크류 형태에 상관없이 5, 1 bar로 나타났다.

비기계적 에너지 투입량은 온도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보였고, 140℃의 경우 type I이 100.8 kWh/ton으로 type Ⅱ의 97.7 kWh/ton보다 높게 나타났으며, 160, 180℃에서는 type Ⅱ가 type I보다 약 5 kWh/ton정도 높았다.

김 등은 밀 배아를 압출성형하는 동안 체류시간분석에 관한 연구에서 스크류 속도, 원료투입량, 수분함량 등과 같은 압출성형 조건이 체류시간 에 큰 영향을 준다고 하였으며, Mahungu 등은 스크류속도를 고정하였을 때 원료투입량과 스크류 속도가 체류시간에 영향을 준다고 하였다.

체류시간은 type I의 경우, 온도가 증가함에 따라서 64.8 초에서 60.0 초로 감소하는 경향을 보인 반면, type Ⅱ의 경우는 62.3 초에서 62.8 초 범위내에서 큰 차이를 보이지 않았다. 온도가 증가함에 따라서 체류시간이 감소되는 것은 온도증가에 따라서 쌀 배아내의 유지가 용출되면서 쌀 배아 압출반죽물의 점도가 낮아졌기 때문이라고 생각된다.

실제 압출성형온도, 사출구 압력, 비기계적 에너지 투입량 및 체류시간

과 같은 시스템 공정변수의 변화는 원료투입구를 통해 전열상태의 바렐 내부로 들어간 시료가 역방향스크류를 통과하기 위해 충진되는 시간이나속도가 스크류 조합형태(type I, type II)에 따라 다르기 때문이라고 생각된다.

Table 2-8. Change in system parameters by extrusion condition

C1)	To (°C)	System parameters			
Screw ¹⁾	Temp.($^{\circ}$ C) —	$ET^{2)}$	$\mathrm{DP}^{3)}$	SME ⁴⁾	MRT^{5}
Type I	140	118	7	100.8	64.8
	160	135	5	88.2	62.4
	180	139	1	78.8	60.0
Type II	140	119	4	97.7	62.3
	160	141	5	94.5	62.4
	180	143	1	81.9	62.8

¹⁾SC: screw configuration.

② 압출성형 쌀 배아의 이화학적 특성

온도 및 스크류조합에 따라 압출성형 처리된 쌀 배아의 일반성분 변화를 Table 2-9에 나타내었다. 조단백과 조섬유의 경우 온도 및 스크류 조합에 따라 큰 변화를 보이지 않았으며 조지방의 경우, type I은 온도가 증가함에 따라 유의적 차이가 있었고, type II는 type I 보다 유의적으로 낮았다(p<0.001). 이는 압출성형 온도가 높을 경우 유지성분이 단백질 등과결합되어 조지방 추출조건에서 추출되지 않는 복합체가 형성된 것에 기인하는 것으로 생각된다. 회분함량의 경우 대조구에 비하여 유의적으로 높은 값을 나타내었으며, type II의 180℃가 가장 높은 값을 나타내었다.

황 등의 연구에 따르면 가열공정에 의해 처리된 밀기울의 경우, 수용성

²⁾ET: extrusion temperature (°C).

³⁾DP: die pressure (bar).

⁴⁾SME: specific mechanical energy (kWh/ton).

⁵⁾MRT: mean residence time (sec).

식이섬유가 대조구에 비해 $40\sim110\%$ 까지 증가한다고 하였다. 따라서 압출성 형 처리한 쌀 배아의 수용성 식이섬유 함량 또한 변화가 있을 것으로 생각된다.

Table 2-9. Proximate analysis of extruded rice germ (unit: %)

Screw ¹⁾	Town (%)	Composition			
Screw	Temp.($^{\circ}$ C) —	Lipid	Protein	Ash	Fiber
,	Raw ²⁾	27.6 ^{a3)}	20.6ª	7.5°	3.4ª
	140	$27.4^{ m ab}$	20.6°	$7.8^{\rm b}$	$3.5^{\rm a}$
Type I	160	$27.2^{\rm ab}$	21.2^{a}	$7.7^{\rm b}$	3.4^{a}
	180	26.7^{bc}	21.0ª	7.8 ^b	3.4ª
	140	26.9 ^{abc}	20.9 ^a	$7.7^{\rm b}$	5.5°
Type II	160	26.1°	20.8 ^a	7.8^{ab}	4.4 ^a
	180	26.2^{c}	21.2 ^a	8.0°	4.3ª
F-value		8.33***	1.97 ^{NS}	9.82***	2.54 ^{NS}

¹⁾Screw configuration.

압출성형 조건에 따른 쌀 배아의 수분함량 변화는 Table 2-10과 같다. 수분함량은 2.0~3.0% 정도로 나타났다. 압출성형 온도가 높아질수록 수분함량이 감소하는 경향을 보였고 스크류 조합형태에 따른 경우, type I 보다 type II가 다소 낮은 값을 나타내었다. 처리하지 않은 쌀 배아의 수분함량은 4.47%였으며, 압출성형 처리한 쌀배아와 약 1~2%정도 차이를 보였다. Kim 등의 미강 안정화에 관한 연구에 따르면 압출성형 처리한 미강의 수분함량변화가 9.5%에서 6.01, 8.32%로 감소하였다. 이는 압출성형처리시 압출온도와 관련이 있으며 쌀 배아가 사출구를 통과하면서 대기중

²⁾Not treated sample.

³⁾a-c: Means with the same letter are not significantly different.

^{****}Significantly different at the p<0.001.

NS Not Significant.

으로의 급격한 압력변화로 인한 증발현상 때문이라고 생각된다.

식품재료가 2.0~3.0% 수준의 수분함량을 나타낼 경우 수분활성도는 0.3이하의 값을 나타내는데, 이는 미생물에 의한 부패나 리파아제의 활성이 활발히일어나는 범위가 아니므로 고온처리에 의해 낮은 수분함량을 유지한다면, 쌀 배아의 저장 안정성에 기여할 수 있는 효율적인 공정이 된다고 생각된다.

Table 2-10. Effect of screw configuration and extrusion temperature on the moisture content (unit: %)

		Γ	Type I ¹⁾			Type ${ m II}^{2)}$		
	Raw ³⁾	1404)	160	180	140	160	180	
Moisture	4.47	3.36	3.44	3.30	3.04	2.25	2.19	

^{1 2)}Type of screw configuration.

압출성형 온도 및 스크류 조합에 따른 쌀 배아의 색도 변화는 Table 2-11에 나타낸 바와 같다. 명도(L값)의 경우 대조구에 비해 모두 낮은 값을 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 스크류 type I, type II 모두 증가하였다. 적색도(a값)의 경우 대조구에 비해 모두 높은 값을 나타내었으며, type I이 type II보다 낮은 값을 나타내었다. 황색도(b값)의 경우 대조구에 비해 모두 높은 값을 나타내었으며, type I, type II 모두 비슷한 값이었다. 명도, 직색도, 황색도 모두 압출성형 온도 및 스크류 조합에 따라 유의적 차이를 보였으며, 대조구에 비해 적색도와 황색도가 증가하는 것으로 보아 시료가 고온에서 압출성형 처리되는 과정 중 갈변현상이 일어나는 것을 알수 있었다.

식품에 환원당과 단백질, 펩타이드, 아민, 아미노산이 함께 존재하거나 높은 온도, 낮은 수분활성도, 장시간 저장 등의 조건하에서 쉽게 질소배당 체등의 갈색의 반응물질을 생성한다. 이를 마이얄 반응라고 하며, 마이얄

³⁾Not treated sample.

⁴⁾Extusion temperature ($^{\circ}$).

반응물질들은 강한 환원성을 갖으며 식품의 산화안정성에 기여할 수 있는 것으로 본 연구의 쌀 배아 산화 안정성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Table 2-11. Effect of extrusion treatment on the color difference of rice germ

			Color	
Screw ¹⁾	Temp.($^{\circ}\mathbb{C}$) –	L ²⁾	a ³⁾	b ⁴⁾
	Raw ⁵⁾	75.89 ^{a6)}	1.16 ^b	19.31 ^d
	140	68.93°	1.20 ^b	22.00 ^{ab}
Type I	160	71.82 ^b	1.22 ^b	21.07 ^{bc}
	180	71.97 ^b	1.18 ^b	20.89 ^{bc}
	140	69.92 ^{cd}	1.24 ^b	20.54°
Type II	160	69.55 ^d	1.53ª	21.22 ^{bc}
~ 2	180	70.40°	1.55 ^a	22.32ª
F-value		144.44***	6.64**	11.38***

¹⁾Screw configuration., ²⁾L: lightness, ³⁾a: redness, ⁴⁾b: yellowness, ⁵⁾Not treated sample.

압출성형 온도 및 스크류 조합형태에 따른 쌀 배아에 잔류하는 peroxidase의 활성, 단백질 분산지수(PDI; Protein Dispersility Index) 및 착유율을 측정한 결과는 Table 2-12와 같다.

압출성형처리된 쌀 배아의 잔류하는 peroxidase 활성은 온도가 증가함에 따라 급격히 그 활성이 줄었다. 즉, 처리하지 않은 쌀 배아의 잔류 peroxidase 활성을 100%로 나타냈을 때, 140℃로 처리한 경우 각각 그 활성이 3.56와 1.84%였고 160℃의 경우 0.73 와 1.59% 였으며, 180℃로 처리한 것은 두 가지 모두 0.01%를 나타내어 180℃에서는 peroxidase가 거의 실활 되었음을 알 수 있었다. 열처리 방법 중 마이크로웨이브를 이용하여 미강을 60초 동안 가열처리 하였을 경우, 지방산패나 지방가수분해를 일으

⁶⁾a-e: Means with the same letter are not significantly different.

^{**} Significantly different at the p<0.05.

^{***} Significantly different at the p<0.001.

키는 효소인 lipase와 lipoxigenase가 대조구에 비해 각각 33%, 50%정도 실활되는 결과를 미루어 볼 때 압출성형 처리가 산패 및 지방가수분해를 일으키는 효소들의 활성을 억제시키는데 크게 작용함을 알 수 있었다.

Table 2-12. Effect of extrusion treatment on the RPA, PDI and Oil yield of rice germ

1)			Propertie	es
Screw ¹⁾ T	`emp.(°C)	$RPA^{2)}(\%)$	$\mathrm{PDI}^{3)}$	Oil yield(%)
-	Raw ⁴⁾	100	64.1	10.1
	140	3.56	32.9	9.8
Type I	160	0.73	24.3	11.3
	180	0.01	21.4	11.2
	140	1.84	26.0	8.1
Type II	160	1.59	24.2	7.9
	180	0.01	23.6	7.5

¹⁾Screw configuration.

압출성형 온도 및 스크류 조합에 따른 쌀 배아의 단백질 분산지수 결과는 Table 2-12에 나타낸 것과 같았다. 대조구의 경우 64.1을 나타냈으며 압출성 형 처리한 시료 모두 1/2이상 낮게 나타났다. 140℃에서 처리한 쌀 배아는 각각 32.9, 26.0으로 type I이 type I 보다 높았으며, 160℃에서는 24.3, 24.2로 비슷하였고 180℃에서는 21.4, 23.6으로 스크류 type I 이 type II보다 낮은 값을 나타내었다. 단백질 분산지수는 질소 용해지수와 약간의 방법상

²⁾RPA: residual peroxidase activity (%).

³⁾PDI: protein dispersibility index.

⁴⁾Not treated sample.

의 차이가 있지만 결과적으로 비슷한 경향을 예측할 수 있으며, Wang과 Toledo는 콩을 마이크로웨이브 처리하였을 때 노출시간이 길어짐에 따라질소 용해지수가 낮아지는 것을 보고한 바 있어 본 연구의 결과와 유사한 경향을 보였다. Cumming은 압출성형온도별 처리한 콩가루를 전기영동으로 분석한 결과, 각기 다른 단백질 분획을 보인 것으로 보고하고 있어, 본 연구의 쌀 배아 단백질 조성도 온도에 의해 크게 변화되었다.

온도 및 스크류조합을 달리하여 처리한 쌀 배아로부터 착유시 압력을 1000 kg/cm², 2시간 30분 동안 압착탈지 하였을 때 착유율은 Table 2-12에 나타낸 것과 같았다. 대조구의 경우 10.1%였으며, 스크류 type I의 140, 160, 180℃는 각각 9.8, 11.3, 11.2%였으며 type II의 140, 160, 180℃는 8.1, 7.9, 7.5%를 나타냈다. 스크류type I이 type II 보다 다소 높은 수율을 나타내었다.

Kim 등은 미강에 열처리 방법으로 열풍건조, 수증기 처리, 압출성형 처리를 함으로써 용매추출변화를 살펴본 결과 용매침투력의 경우, 압출성형처리한 시료가 열풍건조 및 수증기 처리한 시료보다 9배 빠른 침투력을 보였다고 하였다. 또한 잔류 지방함량의 경우 다른 열처리에 비해서 급격히감소하는 이유가 압출성형기 내부에서 발생한 물리적인 힘으로 인해 세포벽이 파괴되었기 때문이라고 하였다. 따라서 쌀 배아가 압출성형기 내에서 온도 및 스크류조합에 따른 물리적 힘을 받아 지방구가 파괴됨으로써 유지가 압출성형 중 단백질과 당류 등의 성분과 결합작용을 일으켜 추출율이 감소한 것으로 생각된다.

압출성형 조건에 따른 쌀 배아 유지중의 토코페롤 함량변화는 Table 2-13과 같다. 쌀 배아 유지중의 토코페롤은 α, β, ν, δ모두 검출되었으며 그 중 α-토코페롤이 가장 높았고, ν-토코페롤, β-토코페롤 순서로 높았으며, δ-토코페롤은 미량이었다. 압출성형 온도 및 스크류조합

에 따라 처리한 쌀 배아 유지의 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉 총 토코페롤 함량의 경우, 대조구에 비하여 모두 낮은 값이었고 140, 160℃에서 는 그 차이가 미미하였으나 180℃에서는 1/2 가량 감소하였으며, 스크류 type I보다 type II가 다소 높은 값을 나타내었다. a, β, v, δ-토코페롤 중 a-토코페롤 함량이 압출성형 처리에 의해 가장 많이 영향을 받았다.

토코페롤은 대부분 식물유에 존재하며 항산화작용 뿐만 아니라 생리활성 작용이 강한 것은 a-토코페롤로 알려져 있으나 a-토코페롤은 산소에 의해 쉽게 산화되므로 V-토코페롤이 a-토코페롤 보다 강한 항산화활성을 나타내는 것으로 보고되어 있다.

안 등은 들기름의 산화안정성 향상에 관한 연구에서 토코페롤 동족체들의 구성비율이 서로 다른 3가지 혼합 토코페롤을 들기름에 첨가하였을 경우 δ-토코페롤과 α-토코페롤이 함유된 혼합 토코페롤을 첨가한 제품보다 ν-토코페롤의 구성비율이 높은 제품에서 항산화 효과가 가장 높았다고 하였다. 차 등은 들기름에 토코페롤을 농도별로 첨가하여 들기름의 산화안정성 향상실험을 하였으나 유도기간의 차이가 없었고 내재되어 있던 토코페롤 함량이 검출되었다고 하였다.

본 연구에서는 산화안정성과 관련된 a-토코페롤, V-토코페롤 함량이 비교적 높았고 이러한 경향은 과산화물가의 저장 중 변화와 관련이 있는 것으로 나타났다. 따라서 쌀 배아내에 내재되어 있는 토코페롤이 쌀 배아의 저장 중 산화안정성에 많은 영향을 미쳤다고 생각된다.

Table 2-13. Effect of extrusion treatment on tocopherols content in the pressed oil (unit: mg/kg oil)

Screw ¹⁾ T	`emp(°C)		Tocopherol				
	-	а-Т	β-Т	r -T	δ-Т	Total	
	Raw ²⁾	1109.9±2 ³⁾	49.9±2.7	118.8±4.4	6.5±0.4	1285.1	
Type I	140	1023.9±26	48.6±0.2	113.9±3.7	6.4±0.1	1192.8	
	160	981.8±5.4	38.5±0.8	80.9±1.8	5.7±0.2	1106.9	
	180	204.6±12.1	35.5±0.8	74.2±1.6	5.5±0.3	319.8	
	140	1080.1±90	50±4.8	114.1±9.5	6.2±0.8	1250.4	
Type II	160	1074.3±27	53.1±0.3	121.2±13	6.4±0.8	1255	
	180	431.8±8.4	40.4±1.8	85.2±3.5	5.5±0.3	562.9	

¹⁾Screw configuration. ²⁾Not treated sample. ³⁾Mean±standard deviation.

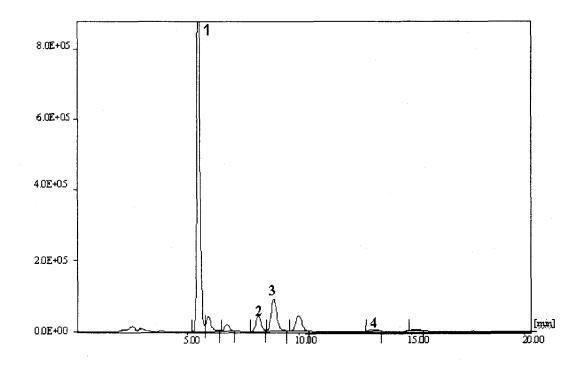


Fig. 2-4. Chromatogram of rice germ oil.

(1:α-Tocopherol, 2:β-Tocopherol, 3:ν-Tocopherol, 4:δ-Tocopherol)

온도 및 스크류조합을 달리하여 처리한 후 착유한 쌀 배아 유지의 색도 변화는 Table 2-14에 나타내었으며, 표준 값으로 정한 백색판의 명도(L값) 는 99.9, 적색도(a값)는 0.0, 황색도(b값)는 0.0이었다.

압출성형처리 후 착유한 쌀 배아 유지의 명도(L값)는 대조구에 비해 모두 낮은 값이었으며 스크류 type I보다 type II가 높은 값을 나타내었다. 적색도(a값)는 대조구에 비해 스크류 type I은 낮게 나타났으며, type II의 140℃를 제외한 160, 180℃ 모두 높은 값을 나타내었다. 황색도(b값)의 경우 대조구에 비해 모두 낮은 값이었으며 type I에 비해 type II가 높은 값을 나타내었다. 색차(ΔE)의 경우 대조구에 비하여 모두 높은 값이었으며 스크류 type I이 type II보다 다소 높은 값을 나타내었으며, 모두 압출성형 온도

및 스크류 조합에 따라 유의적 차이를 보였다. type II에서 온도가 증가함에 따라 적색도(a값)와 황색도(b값)가 증가하는 것으로 보아 갈변된 것을 알 수 있었다.

쌀 배아내의 여러 성분들은 상호반응하게 되며 그 결과로 갈색화반응 등의 화학적 변화가 일어날 수 있다. 유리된 알데하이드기나 케톤기를 가진환원당 또는 가수분해되어 환원당을 만들 수 있는 당류가 아미노산, 펩타이드 또는 단백질과 같은 아미노기를 가진 질소화합물과 쉽게 반응하여 멜라노이딘과 같은 갈색색소를 형성하는 것을 마이얄반응 이라고 한다. Elizalde 등은 glucose-glycine 용액을 가열처리하여 마이얄반응의 휘발물질로 사용한 90℃의 공기순환식 오븐에 콩기름을 넣어 열처리시간이 길어짐에 따라 과산화물가는 70시간이 지난 후 그 값이 낮아졌고, total hexanal area가 늘어난 결과로 마이얄반응이 항산화 작용을 한다고 보고한바 있다. 따라서 이러한 갈색화반응이 쌀 배아 유지의 산화안정성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Table 2-14. Effect of extrusion treatment on color the difference of rice germ oil

C 1) T	(%)		Color			
Screw ¹⁾ T	'emp.(℃) - —	$L^{2)}$	$a^{3)}$ b	4)	ΔΕ	
	Raw ⁵⁾	48.14 ^{a6)}	19.21 ^c	31.50 ^a	63.64 ^e	
	140	38.60 ^e	19.12^{d}	25.33 ^e	69.12 ^a	
Type I	160	39.21 ^d	$19.01^{\rm e}$	25.73 ^d	68.69°	
	180	38.62 ^e	18.89 ^f	25.31 ^e	69.02 ^a	
	140	38.82 ^e	18.69 ^g	25.48 ^e	68.85 ^b	
Type II	160	42.46°	20.68 ^b	27.87^{c}	67.19 ^d	
	180	$42.77^{\rm b}$	21.27^{a}	28.06^{b}	67.19^{d}	
F-value		1617.40***	1188.57***	1471.52***	2393.44***	

¹⁾Screw configuration., ²⁾L: lightness, ³⁾a: redness, ⁴⁾b: yellowness, ⁵⁾Not treated sample.

⁶⁾a-f: Means with the same letter are not significantly different.

^{***} Significantly different at the p<0.001.

압출성형처리한 쌀 배아의 저장중 유지 안정성: 압출성형 조건에 따라 처리한 쌀 배아를 25℃의 incubator에 저장하면서 측정한 유지의 산가 및 과산화물가 변화는 Fig. 2-5 및 2-6에 나타낸 것과 같다. 저장 중 대조구는 급격히 증가하였으며, 압출성형 처리한 시료의 산가의 증가는 대체적으로 미미한 경향을 보였다. 스크류 type I이 type II에 비해 다소 높은 산가변화를 나타내었다. 산가는 유지가 리파아제와 같은 효소에 의해 가수분해되어 유리된 지방산으로 측정된 값이다. Vetrimani 등은 미강에 180초 동안 마이크로웨이브 처리한 경우 lipase의 활성이 대조구에 비해 40%까지 감소했으며, lipoxigenase는 0%로 완전히 실활되었다고 하였으며, 많은 양의 지방을 함유한 밀 배아, 미강과 같은 부산물에 안정화 처리방법으로 150℃에서 25분동안 toasting할 경우 lipolytic enzyme의 실활율이 40%에서 80%로 증가되었다고 하였다. 본 연구의 저장 중 산가의 변화는 압출성형 중 열에 의해 lipase와 같은 유지 가수분해 효소가 실활되었기 때문이라고 생각된다.

압출성형 조건에 따라 처리한 쌀 배아를 25℃의 incubator에 저장하면서 측정한 유지의 과산화물가 변화는 Fig. 4와 같다. 대조구에 비해 140, 160℃에서 처리된 시료는 낮은 값을 나타내었으며, 스크류 type I이 type II에 비해 다소 낮았다. 김 등은 온도가 지방산화에 미치는 영향에 관한연구에서 60~150℃온도가 증가함에 따라서 과산화물의 양이 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 본 연구의 160℃이하에서 처리한 시료의 과산화물가와 유사한 경향을 나타내었다. 압출성형온도가 180℃일 경우 상대적으로급격한 증가를 보였고, 또한 스크류 type II가 type I 보다 다소 높은 값을 나타내었으며, Yen과 Shyu은 참깨 볶음 온도에 따른 산화안정성 연구에서 180℃이상으로 볶음처리한 시료 모두 저장 중 과산화물가가 증가하는 경향을 보였다고 하였다. 이는 본 연구의 180℃이상에서 압출성형한 시료의 과산화물가 변화와 유사한 경향을 나타내었다.

대조구와 type II(160℃)에서 처리한 시료의 경우 저장기간 40일동안 과 산화물가 변화가 미미하였으나 40일 이후로 지속적으로 증가하였으며,

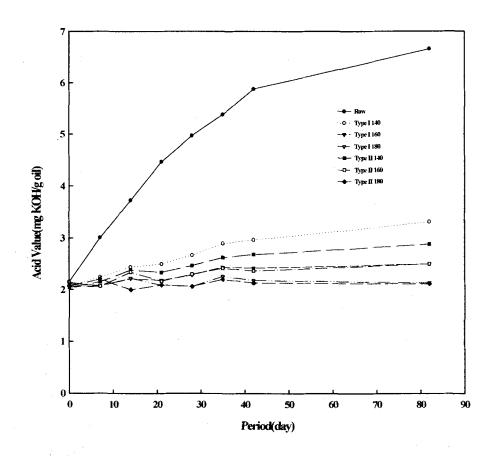


Fig. 2-5. Effect of extrusion on the change of acid value of rice germ oil during storage at $25\,^{\circ}\text{C}$.

180℃에서 처리한 시료의 경우 저장기간이 길어질수록 과산화물가가 증가되었다. 따라서 저장기간동안의 과산화물가가 지속적으로 변화될 것으로 예상되며, 이러한 저장 중 산화안정성에 관한 연구는 앞으로 더 수행되어져야 할 것이다.

이러한 온도 및 스크류 조합형태에 따른 과산화물가의 경향은 온도가 증가함에 따라 쌀 배아 유지에 존재하는 토코페롤 함량이 감소하는 것과 유사한

경향을 나타내었으며, 토코페롤이 산화안정성에 미치는 영향은 안 등과 차등의 연구에 보고된 바 있으며, 그밖에 쌀 배아 내의 여러 성분들은 상호반응하게 되어 그 결과로 갈색화 반응이 일어나 산화안정성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

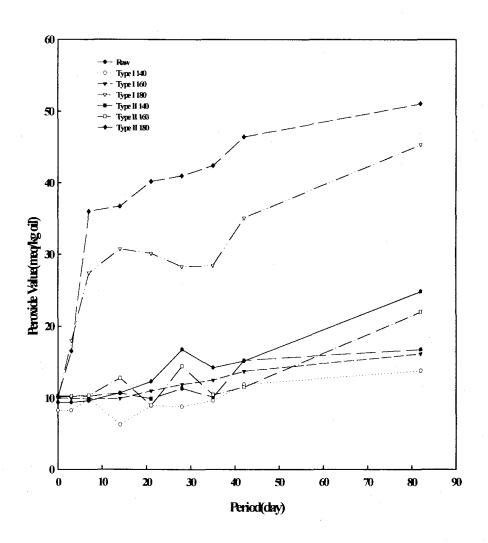


Fig. 2-6. Effect of extrusion on the change of peroxide value of rice germ oil during storage at 25℃.

다). 고찰 및 요약

압출성형 공정이 쌀 배아 지방의 안정화에 미치는 효과를 살펴보기 위하여 쌍축압출성형장치 공정변수인 압출성형온도(140℃, 160℃, 180℃)와 스크류 조합(type I, type II)을 달리하여 처리하였을 때, 잔류 페르옥시다아제, 단백질 분산지수, 유지착유율 및 색도변화, 토코페롤 함량변화를 측정하였고 저장 중 쌀 배아 유지의 산가, 과산화물가 변화를 측정하였다. 그 실험결과를 다음과 같이 요약하였다.

압출성형 시스템 변수는 실제 압출성형 온도의 경우 가열온도와 일치하지 않았으며, 비기계적 에너지 투입량과 체류시간은 온도가 증가함에 따라 감소하였고 스크류 조합 형태에 따라서 다른 경향을 나타내었다. 압출성형 쌀배아의 이화학적 특성 중 일반성분은 조단백과 조섬유의 경우 압출성형조건에 따라 큰 변화를 보이지 않았으며 조지방과 조회분의 경우는 유의적 차이가 있었다(p<0.001). 수분함량은 2.0~3.0% 였으며, 온도증가에따라감소하였고, type I이 type II 보다 높은 값을 나타내었다. 색도의 경우 명도는 대조구에 비해 모두 낮은 값이었으며, 온도가 증가함에 따라 적색도와 황색도가 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었다(p<0.05). 잔류 페르옥시다아제 활성은 두 가지 형태로 처리된 쌀 배야 모두 온도가 증가함에 따라 0.01~3.56%로 급격히 감소하였다. 단백질 분산지수는 140℃에서 처리한 쌀배아의 겨우 각각 type I이 type II보다 높은 값을 나타냈으며, 160℃에서는 유사하였고 180℃에서는 type I 이 type II보다 낮은 값을나타내었다.

착유율은 대조구에 비하여 type I은 140℃를 제외한 모든 값이 낮았으며 type II 는 140, 160, 180℃ 모두 낮았다. 스크류 type I이 type II 보다 다소 높은 수율을 나타내었다. 토코페롤 함량은 a, v, β, δ-토코페롤 순으로 검출되었으며, 180℃로 처리한 경우 1/2 이상으로 급격하게 감소하였다. 유지의 색도는 명도와 황색도의 경우 대조구에 비해 모두 낮은 값이었으며, 적색도는 스크류 type II에서 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 색차의 경우 대조구 보다 높은 값이었으며, 온도 및 스크류 조합에 모두

유의적으로 차이를 나타내었다(p<0.001).

저장 중 산화 안정성 중 산가의 변화는 저장 중 대조구는 급격히 증가하였으며, 압출성형 처리한 시료가 대조구에 비해 낮은 값이었고, 산가의 증가는 대체적으로 미미한 경향을 나타내었다. 압출성형 중 열에 의해리파아제와 같은 유지 가수분해 효소가 실활되어 안정화되었다. 산화물가의 변화는 140, 160℃에서 처리된 시료는 대체적으로 대조구보다 낮은 값이었으며, 저장 중 미미한 증가를 보였다. 180℃에서 처리된 시료는 초기값이 약 2배정도 높았으며, 저장 중 급격한 증가를 보였고, 스크류 type II가 type I 보다 다소 높은 값을 나타내었다.

다. 볶음처리 한 쌀 배아의 음료기질 특성

1). 실험방법

160, 170℃에서 5분 동안 볶은 쌀 배아 또는 압착 탈지처리한 배아 500 g 과 증류수 2 L 를 섞은 후 Colloid mill(Super masscolloider, Masuko, Japan)로 3회 반복 분쇄하였다.

이를 homogenizer(15MR-8TBA, Gaulin, Massachusetts, USA)를 이용하여 8000 psi 에서 10 분간 균질화 시켰다. 균질화 된 쌀 배아 slurry 500 mL, 증류수 500 mL 와 0.02% Sodium azide 용액 15 mL를 섞은 후, 100 mL mass cylinder 에 채우고 toluen으로 layering하였다.

이를 4℃ 냉장고에 저장하면서 분리된 층의 비율을 관찰하였고, 고형분 함량을 측정하였다. pH meter(720A, ORION INC., Boston, MA, USA)를 이용하여 측정하였다. 침강후 상층과 하층에서 시료를 채취하여 각층의 Total carbohydrate, 지방 및 단백질의 함량을 측정하여 phase 분리정도를 측정하였다.

Total Carbohydrate: 시료 2 ml에 5% phenol 1 ml과 Conc.-H₂SO₄ 5ml을 Voltex을 이용하여 잘 섞고, 30분간 실온에서 반응을 정치시킨 후 490 nm에서 흡광도를 측정하였다.

점도 측정: 점도는 Brookfield Viscometer(DV-II, Germany)를 사용

하여 실온에서 측정하였으며, #1 spindle을 사용하여 100rpm에서 Spindle이 돌기 시작한 후 1분이 되는 순간 점도를 centipose(c.p.) 단위로 읽었다.

2). 실험 결과

표 2-15 쌀배아 음료 만든 직 후

sample		Viscosity			
		Tor볃(%)	c.p./22.6℃	Solid in Ext (mg/ml)	CHT (mg/ml)
Raw	whole	51.2	30.7	77.8	31.743
	defatted	28.0	16.8	74.3	38.530
Roasting	whole	6.4	3.84	86.1	34.056
	defatted	44.8	26.9	84.3	34.397

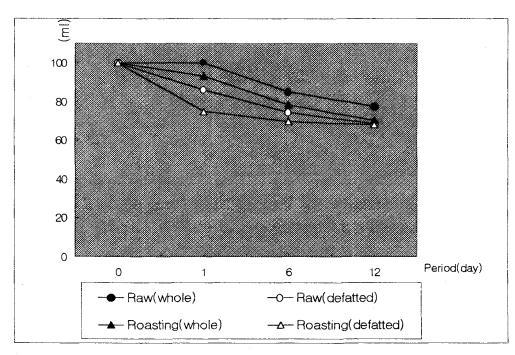


그림 2-7 쌀배아 음료 저장 후 분리 하층의 용적 변화

표 2-16 정치 저장중 층 분리후 각층의 성분 변화

(unit: mg/ml)

(상층)

sample		Solid in Ext	Protein	CHT
Dow	whole	54.4	10.6	29.6
Raw	defatted	63.2	12.6	36.4
D	whole	59.1	5.7	31.8
Roasting	defatted	61.8	7.5	39.8

(하중)

sample		Solid in Ext	Protein	СНТ
Dave	whole	85.7	10.4	35.3
Raw	defatted	82.0	11.2	40.7
D	whole	98.7	9.1	35.5
Roasting	defatted	91.9	8.8	50.0

제 3 절 쌀 배아 유지 추출 및 제제화 연구

1. 실험 방법

가) 일반성분 분석

쌀 배아의 일반성분분석(proximatly analysis)은 AOAC방법에 따라 분석하였다.

나). 쌀배아의 볶음조건에 따른 착유율 변화

쌀배아를 전기볶음기에서 일정온도 및 시간에서 볶은 후 볶은시료 200g을 여과포에 넣고 유압식 압착기(Hydraulic Press, Carver Inc, Wabash, IN, USA)를 이용하여 1000 kg/cm²의 압력에서 4시간이상 압착추출을 실시하였다. 압착이 끝난 탈지박 시료를 Soxhlet 장치에서 AOCS 방법에 따라 잔존 지방함량을 측정하였다.

다). 볶음조건에 따른 쌀배아유의 산화안정성 및 성분분석

① 쌀배아유 제조

볶음조건에 따른 쌀배아유의 산화안정성을 비교하기 위하여 160 ℃, 170 ℃, 180℃의 3가지온도와 5분, 10분, 15분의 3가지 볶음시간에서 볶아진 쌀배아를 유압식 압착기(Hydraulic Press, Carver Inc, Wabash, IN, USA)를 이용하여 1000 kg/cm²의 압력에서 4시간이상 압착추출을 실시한 후 얻어진 9종과 볶지않은 쌀배아유로부터 추출된 대조구를 포함 10종의 배아유를 제조하였으며 압착 추출된 쌀배아유는 저장안정성 및 인함량과 인지질조성 및 tocopherol류 분석을 위하여 사용하였다.

② 쌀배아유의 산화안정성측정

각 볶음온도 및 볶음시간에 따른 쌀배아유의 산화안정성을 분석하기

위하여 100 mL 비이커에 각 시료 50g을 넣고 50 ℃ 항온조에서 저장하면서 과산화물가 및 공액이중산 함량의 변화를 측정하였다. 이때 사용된 분석 방법은 AOCS 방법에 따라 분석하였다.

③ 쌀배아유의 인지질 조성

각 볶음온도 및 볶음시간에 따른 쌀배아유의 인함량(phosphorus content)은 AOCS방법에 따라 분석하였으며, 인지질조성은 HPLC를 이용하여 분석하였다. 인지질 조성 분석을 위하여 각 쌀배아유 시료 2g 을 silicic acid column(15 x 200 mm) 에 주입하고 200 mL chloroform, 100 mL acetone, 200 mL methanol을 순차적으로 통과시킨 후 methanol 분획층을 rotary evaporator로 methanol을 제거한 후 분획된 인지질류의 조성 분석을 HPLC로 분석하였다. 이때 사용된 HPLC 분석조건은 다음과 같다. 사용된 column은 Lichrospher SI-60 (250 x 4.6 mm i.d.; Merck Co.)이였으며, 이동상은 A 용매(chloroform/tertiary-butyl-methyl esther = 75:15)와 B용매(methanol/ammonium hydroxide/chloroform = 92:7:1)를 30분간 Linear 하게 변화 시켰으며 100% B용매로 전환된 후에는 10분간 유지하였다. 이때 유속은 0.5 mL/min 이었으며 사용된 검출기는 ELSD 검출기를 사용하였다.

④ V-Oryzanol 및 tocopherol류 분석

각 시료 지질의 V-oryzanol 분석은 Kim 등의 방법에 따라 315 nm에서 spectrophotometer를 이용하여 분석하였다.

각 시료 지질의 tocopherol류(tocopherol 및 tocotrienol) 함량을 분석하기 위하여 시료 지질 0.1 - 0.5 g을 100 mL 등근 flask에 정확히 칭량하고 5% pyrogallol ethanol 용액 2 mL와 95% ethanol 30 mL, 50% KOH 수용액 1mL 를 가한 후 약 5분간 reflux heating 하면서 검화(saponification)를 실시하였다. 검화가 끝난 후 검화된 반응액을 분획여두(250 mL)로 옮기고 여기에 50 mL diethyl ether와 20 mL 증류수를 가한후 격렬히 흔들어서 diethyl ether층으로 불검화물(unsaponifiable matter)을 분획하였으며 이와 같은 조작을 2회이상 실시하였다. 분리된 diethyl ether

를 250 mL 둥근 flask로 옮긴 후 30 ℃에서 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 후 얻어진 불검화물(unsaponifiable matter)에 n-hexane을 일정량 가하고 HPLC를 이용하여 tocopherol류 분석을 실시하였다. 이때 사용된 HPLC 분석조건은 다음과 같았다. 사용된 column은 Lichrospher SI-60 (250 x 4.6 mm i.d.; Merck Co.)인 normal phase column을 사용하였고 이동상은 n-hexane과 2-propanol (99:1) 혼합용매를 사용하였다. 이때 사용된 검출기로는 형광검출기를 사용하였고 이때 검출기의 exitation과 emission은 각각 298 nm와 325 nm 이었다.

⑤ 쌀배아의 산화안정성 실험

쌀배아 및 압착기로 착유한후 얻어진 탈지박의 산화안정성을 비교하기 위하여 아래와 같은 방법에 의하여 시료를 제조 하였다. 우선 볶음과정을 거치지 않은 쌀배아와 160 ℃에서 10분간 볶음과정을 거친 볶음 쌀배아를 유압식 압착기(Hydraulic Press, Carver Inc, Wabash, IN, USA)를 이용하여 1000 kg/cm²의 압력에서 4시간이상 압착추출을 실시한 후 얻어진 두종류 압착박 및 착유하지 않은 쌀배아등 3종의 쌀배아 시료를 각각 90 g씩나누어 250 mL 플라스틱 용기에 넣고 온도별 항온조에 저장하였다. 저장중 쌀배아의 산화안정성을 측정하기 위하여 각 쌀배아 시료 90g을 500 mL 삼각 flask에 넣고 여기에 300 mL의 diethyl ether를 가하여 약 1시간동안 교반하면서 시료에 함유된 지질을 추출하였다. 이상의 추출과정은 3회이상 반복하여 실시하였다. Diethyl ether로 추출된 지질을 회수하기 위하여 30 ℃에서 rotary evaporator를 이용하여 용매를 제거하였으며 용매제가 후 얻어진 지질을 이용하여 과산화물가 및 tocopherol류 함량을 측정하였다. tocopherol류 측정 방법은 앞에서 언급한 방법과 동일하였다.

⑥ 쌀배아유로부터 tocopherol류 농축

쌀 배아유로부터 tocopherol류(tocopherol+tocotrienol)의 농축을 초임계 이산화탄소 추출분리장치를 이용하여 실시하였으며 본 연구에서 사용된 쌀 배아유는 n-hexane으로 추출된 쌀배아유를 사용하였다. 사용된 초임계 이산화탄소 추출분리장치는 액체시료 전용추출장치를 사용하였다. 쌀배아유로부터 tocopherol류를 효과적으로 농축하기 위하여 쌀배아유에 90% 이상차지하고 있는 중성지질(triglyceride)을 Sodium methoxide를 이용하여 지방산 methyl ester로 전환 시켰다. 그 과정은 다음과 같았다. 2 L 등근 flask에 200 g의 쌀배아유를 넣고 여기에 400 mL의 methanol와 chloroform 200 mL를 가하고 촉매로서 sodium methoxide 2g을 가한후 약20분간 reflux heating 하였다. 반응이 끝난 시료를 2 L 분획여두로 옮긴후 100 mL 증류수로 여러차례 수세하여 sodium methoxide 및 methanol을 제거하였다. Sodium methoxide 및 methanol이 제거된 용매층(chloroform + 시료)으로부터 chloroform을 감압증류 및 질소 sparging을 통하여 제거하여 시료를 제조하였다. 이상의 과정을 통하여 만들어진 쌀눈유 methyl ester 시료 40 g을 정확히 청량한 후 초임계 추출기에 넣고 각온도 별 실험을 실시하였으며 이때 탄산가스의 유속은 분당 5 L 이었다.

2. 연구내용 및 결과

가) 쌀 배아의 일반성분분석

쌀 배아 및 밀배아의 일반성분의 분석결과 Table 3-1에서와 같이 쌀배아의 경우에는 지방함량이 28 % 이상으로 나타난 반면에 밀 배아의 경우에는 11% 내외로 매우 낮은 것으로 나타났다. 이상의 두 배아를 180 ℃에서 약 10분간 볶음기에서 볶은후 유압식 압착기(Hydraulic Press, Carver Inc, Wabash, IN, USA)를 이용하여 1000 kg/cm²의 압력에서 시범적으로 압착을 시도해 본 결과 쌀 배아의 경우에는 쌀배아에 대하여 약 6 - 8 %의 쌀배아유가 착유되는 결과를 보인 반면에 밀 배아의 경우에는 착유가 되지 않았다.

나). 쌀배아의 볶음조건에 따른 착유율 변화

Table 3-1. Proximate analysis of rice germ and wheat germ (unit: wt%) 탄수화물 수 분 회 분 조지방 조단백 조섬유 5.0 36.6 Rice germ 1.3 8.1 27.5 21.51 12.0 5.1 11.4 29.3 4.4 37.8 Wheat germ

본 연구에서는 착유 가능한 쌀 배아를 여러 볶음조건에서 볶은 후 각 시료를 유압식 압착기로 착유한 후 잔존박(defatted meal)의 지방함량을 측정하여 보았다. Figure 3-1은 여러 볶음 조건에 전처리(볶은)한 쌀 배아의 지방함량으로서 각 온도별로 볶음시간이 증가함에 따라 약 2 - 3% 정도 지방 함량이 증가된 것으로 나타났다. 한 편 각 볶음조건에서 볶은 쌀배아를 유압식 압착기(Hydraulic press)로 압착한 후 탈지박의 지방함량을 조사해본 결과 Figure 3-2와 같이 볶음처리를 하지 않은 경우 지방 잔존량이 가장 낮은 것으로 나타난 반면 볶음온도 및 시간이 증가함에 따라 잔존 지방함량은 높아지는 경향을 보여 주었다. 이상의 결과로부터 쌀배아의 경우에는 볶음과정이 없이 직접 유압식 압착기로 추출하는 것이 효율적인 탈지방법인 것으로 나타났으나 추출된 쌀 배아유의 효율적 이용 즉 식용화를위하여서는 볶음 전처리가 필요한 것으로 사료된다.

다) 볶음조건에 따른 쌀 배아유의 산화안정성

(1) 과산화물가의 변화

쌀 배아유의 기호성 및 저장안정성이 우수하고 배아유내 tocopherol등과 같은 유용성 성분의 파괴가 최소화되는 볶음조건을 확립하기 위하여 3가지 볶음 온도(160℃, 170℃, 180℃)와 3가지 볶음시간(5분, 10분, 15분)에서 볶음처리 된 쌀배아 9종과 대조구등 총 10종의 쌀배아유와 산화안정성의 비교를 위하여 시판대두유를 추가하여 총 11종의 시료의 저장안정성실험을 위하여 저장 중 과산화물 함량이 측정되었다. 저장된 11종의 시료의과산화물가의 변화를 측정한 결과 Figure 2-3, Figure 2-4, Figure 2-5와같은 결과를 얻을 수 있었다. 볶음처리를 하지않은 대조구의 경우 볶음처리후 착유한 시료에 비하여 저장 기간에 따라 과산화물 증가속도가 매우빠른 것으로 나타났다. 시판대두유와 비교하여 160℃에서 시간별로 볶음처리된 시료의 경우 5분 볶음처리된 시료의 경우에는 오히려 시판대두유와비교하여 저장기간에 따라 과산화물 함량이 높게 나타난 반면에 10분 볶음처리된 시료의 경우에는 시판대두유와 유사한 저장안성성을 나타낸 반면

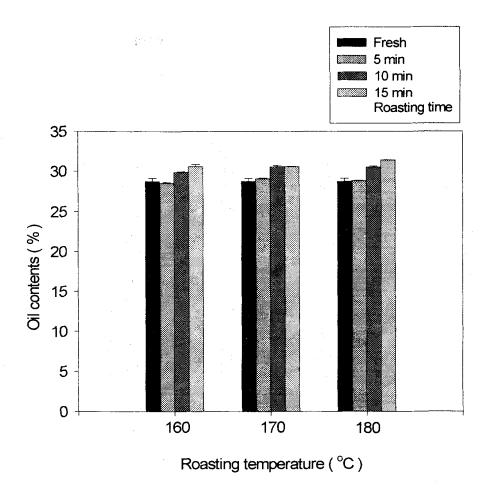


Figure 3-1. Oil content of rice germ roasted from different roasting condition.

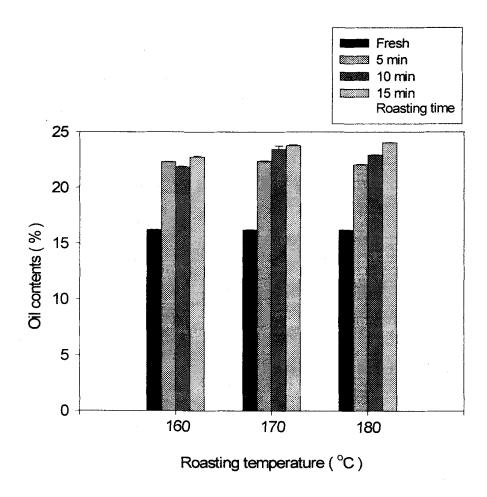


Figure 3-2. Residual oil content of defatted meals obtained by mechanocal press with rice germ roasted from different roasting conditions

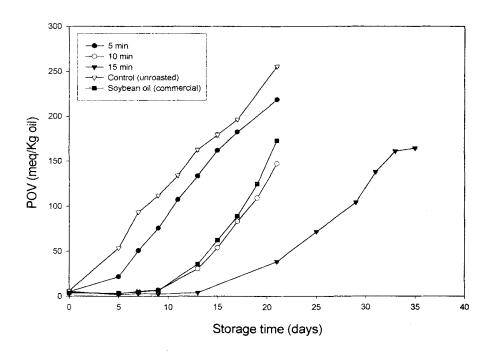


Figure 3-3. Peroxide values of the oil extracted from rice germ with different roasting time at 160 $^{\circ}$ C during storage at 50 $^{\circ}$ C.

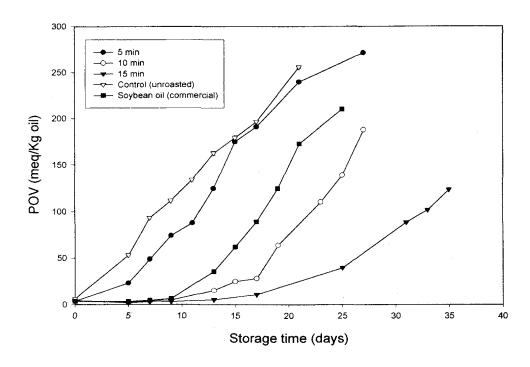


Figure 3-4. Peroxide values of the oil extracted from rice germ with different roasting time at 170 $^{\circ}$ C during storage at 50 $^{\circ}$ C.

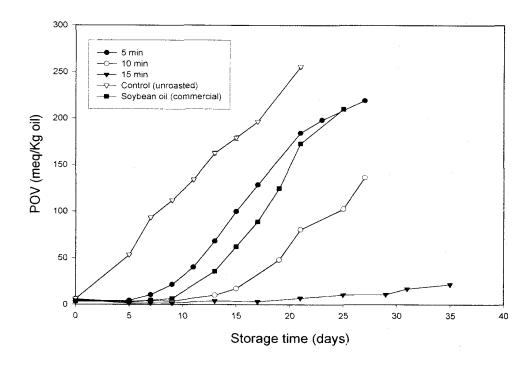


Figure 3–5. Peroxide values of the oil extracted from rice germ with different roasting time at 180 $^{\circ}$ C during storage at 50 $^{\circ}$ C.

15분 볶음처리 된 시료에서는 가장 좋은 저장안정성을 나타내었다. 170℃ 에서 볶음처리된 시료의 경우 5분 볶음처리 된 경우에는 160℃에서 5분 볶 음처리 된 시료와 유사한 저장안정성을 나타낸 반면에 10분 볶음처리된 시 료의 경우에는 시판대두유와 비교하여 저장안정성이 현저히 높은 것으로 나타났다. 한편 15분 볶음처리된 시료의 경우에는 저장 25일까지 과산화물 함량이 50 meq/kg을 넘지 않았다. 180℃에서 볶음처리된 시료의 경우에는 160℃와 170℃의 경우와 다소 차이를 나타내었다. 160℃와 170℃의 경우에 는 5분 볶음처리 된 시료의 경우 저장안정성이 시판대두유와 비교하여 현 저히 낮은 결과를 나타낸 반면에 180℃에서 5분 볶음처리된 경우에는 비록 저장기간에 따라 시판대두유와 비교하여 과산화물 함량이 약간 높은 결과 를 나타내었지만 거의 유사한 저장안정성을 보여 주었다. 이외에도 180℃ 에서 10분 볶음처리된 시료의 경우에는 170℃에서 10분 볶음처리된 시료와 유사한 저장성을 나타내었지만 전체적으로 180℃에서 볶음 처리된 시료가 다소 높은 저장안정성을 보여 주었다. 한편 180℃에서 15분간 볶음처리된 시료에 있어서는 저장 35일까지 과산화물가가 20 meq/kg을 넘지 않아 총 11종 시료 중 저장안정성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

(2) 공액이중산함량(Conjugated dienoic acid content)의 변화

저장된 11종의 시료의 공액이중산함량의 변화를 측정한 결과 Figure 3-6, Figure 3-7, Figure 3-8과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 볶음처리를 하지 않은 대조구의 경우 볶음처리후 착유한 시료에 비하여 저장 기간에따라 공액이중산함량 증가속도가 매우 빠른 것으로 나타났다.

이상 결과들은 시료별로 과산화물가의 변화와 유사한 경향을 나타내었다.

(3) 쌀 배아유의 인지질 조성

복음조건에 따른 쌀 배아유의 인지질 함량으로 대비되는 인함량 및 인지질의 조성을 측정한 결과 Table 3-2와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 각온도별 볶음시간에 따른 인 함량의 변화는 볶음시간이 길어짐에 따라 인함량은 3 가지 온도범위 모두 꾸준히 증가하는 경향을 보여 주었다. 그러나

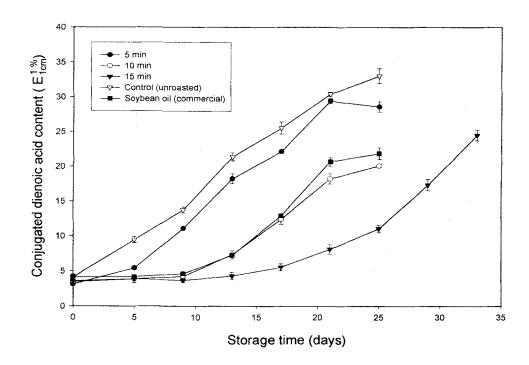


Figure 3-6. Conjugated dienoic acid contents of the oil extracted from rice germ with different roasting time at $160\,^{\circ}$ C during storage at $50\,^{\circ}$ C

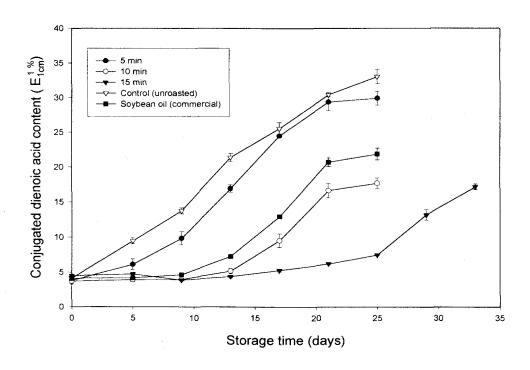


Figure 3-7. Conjugated dienoic acid contents of the oil extracted from rice germ with different roasting time at $170\,^\circ\text{C}$ during storage at $50\,^\circ\text{C}$

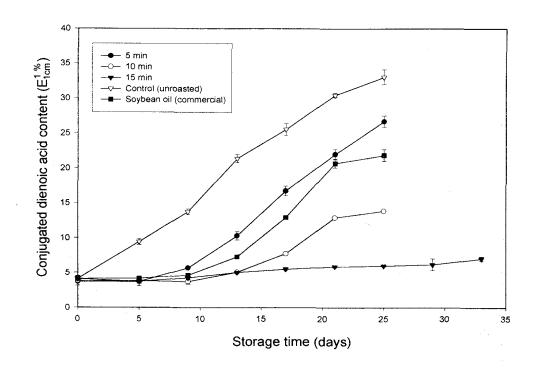


Figure 3-8. Conjugated dienoic acid contents of the oil extracted from rice germ with different roasting time at 180° C during storage at 50° C.

Table 3–2. Phosphorus content and phospholipid composition of rice germ oil prepared by roasting at different conditions

Roasting	Roasting	Phosphorus		Phospholipid	classes (%)	
temp. ($^{\circ}$ C)	time (min)	(ppm)	PE	PI	PA	PC
Unroasted		70.4±0.7	32.6±0.8	2.5±0.1	59.9±2.5	4.9±0.3
	5	220.4±4.2	51.9±1.5	29.7±2.1	13.6±0.6	4.7±0.2
160	10	272.9±3.9	37.4±1.1	38.7±0.9	12.6 ± 1.2	11.4±0.6
	15	350.6±4.2	10.4±0.7	58.5±3.4	14.4±0.8	17.0±1.0
	5	232.9±2.3	51.6±2.3	29.7±1.3	13.5±0.8	5.2±0.6
170	10	312.5±3.1	23.7±0.7	54.4±2.2	15.2±1.4	6.7±1.4
	15	377.6±1.7	1.5±0.2	60.5±5.8	9.9 ± 0.7	28.2±2.1
	5	262.3±4.1	44.9±3.1	31.5±2.3	17.0±1.0	6.7±0.2
180	10	322.7±2.6	4.8 ± 0.5	60.5±7.1	8.9 ± 0.4	29.2 ± 1.6
	15	460.4±1.7	n.d.	56.8±3.1	3.2±0.6	40.0±2.7

PE, Phosphatidylethanolamine; PI, Phosphatidylinositol; PA, Phosphatidic acid; PC, Phosphatidylcholine

n.d.: None detected

온도에 따른 변화는 160℃와 170℃에서는 큰 차이를 나타내지 않은 반면에 180℃에서 15분 볶음 처리한 경우에는 160℃와 170℃의 동일 볶음시간과 비교하여 100 ppm 정도의 커다란 증가를 나타내었다. 이상의 결과로부터 볶음시간이 증가함에 따라 추출된 쌀배아유 내 인지질 함량이 증가하는 결 과를 얻을 수 있었으며 이상의 결과는 쌀배아의 저장성 및 기타 이용성에 있어서 매우 유용한 연구결과로 추측된다. 한편 HPLC를 이용하여 쌀배유 에 함유된 인지질의 조성을 비교하여 보았다. 쌀배아유에 함유되어 있는 인지질류는 Phosphatidylcholine(PC), Phosphatidic acid(PA), Phosphatidylinositol(PI), Phosphatidylethanolamine(PE)등 4종의 인지질이 확인되었다. 볶지않은 쌀배아유의 경우에는 PA가 가장 높은조성비를 나 타낸 반면에 모든 온도 범위에서 볶음시간이 증가함에 따라 PI와 PC의 조 성비가 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 한편 PE와 PA는 볶음시간에 따 라 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, 특히 PE의 경우에는 초기반응시간 (5분)에는 급속한 증가를 보였으나 볶음시간이 길어짐에 따라 급속히 감소 되는 경향을 보여 주었다. 이상의 결과로부터 PA와 PE는 PC와 PI에 비하 여 열에 대하여 안정성이 크게 떨어진다는 결과를 보여 주었다.

(4) 볶음별 쌀배아유의 Tocopherol과 Tocotrienol 함량의 변화

본 연구팀의 새로운 형태의 유용성분인 tocotrienol의 분석을 시도해 본 결과 쌀 배아유 에서도 여러종류의 tocotrienol이 검출되었다. 4종류의 column[(µ-porasil(waters), Novapack-Si(waters), Si-60(beckman), Lichrospher Si-60(Merk)]과 10종 이상의 서로다른 eluent 조건이 시도된 결과 최종적으로 4종의 tocopherol isomers(α-T, β-T, ν-T, δ-T)와 4 종의 tocotrienol isomers(α-T3, β-T3, ν-T3, δ-T3) 총 8종의 이성체를 완전히 분리하였다. 한편 쌀배아유의 tocopherol 과 tocotrienol 확인을 위 하여 170℃에서 10분간 볶음처리 한 쌀배아유 시료의 tocopherol 및 tocotrienol isomers의 확인을 실시한 결과 7종[a-tocopherol(a-T), a $-tocotrienol(a-T_3)$, β -tocopherol(β -T), v-tocopherol(v-T), $-\text{tocotrienol}(v-T_3)$, $\delta-\text{tocopherol}(\delta-T)$, $\delta-\text{tocotrienol}(\delta-T_3)$]의 이성제 가 확인되었으며 가장 함량이 높은 것으로는 Vitamine E 활력이 가장 높

은 것으로 알려진 a-tocopherol로 나타났다. 한편 tocotrienol 중 biological activity가 가장 높은 것으로 알려진 v-tocotrienol(v- T_3)이 검출된 것은 주목할만한 결과로 생각된다.

복음온도 및 시간에 따른 쌀배아유의 tocopherol 및 tocotrienol 함량의 변화는 Table 3-3과 같았다. 쌀배아유에는 total tocopherol 및 tocotrienol 함량으로 약 1600 - 1700 mg/kg oil 정도로 현재까지 tocopherol이 가장 많이 함유한 것으로 알려진 wheat germ과 거의 같은 수준이며 최근 생리활성 능력이 우수하다고 알려진 tocotrienol 함량에 있어서는 오히려 wheat germ 보다 높은 것으로 나타났다. 한편 볶음 과정 중 볶음온도 및 시간이증가함에 따라 a-tocopherol과 V-tocopherol의 경우 유의적인 차이를 보이면서 증가하는 것으로 나타나 볶음처리가 압착과정 중 쌀배아유로 tocopherol의 이행을 용이하게 하는 것으로 나타났다.

(5) Y-Oryzanol 함량

복음조건에 따른 쌀 배아유의 V-oryzanol 함량을 비교하여 보았다. 그결과 Figure 3-9와 같은 결과를 얻었다. 복지않은 쌀배아유의 경우에는 V-oryzanol 함량이 2.81% 이었지만 복음처리를 한 후 추출한 쌀배아유의 V-oryzanol 함량은 3.16 - 3.38% 로 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 볶음시간 및 볶음온도에 따른 쌀배아유의 V-oryzanol 함량은 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

라). 쌀배아의 산화안정성의 변화

(1) 쌀배아 과산화물가의 변화

착유하지 않은 쌀배아, 압착기로 착유 후 얻어진 압착박(Defatted meal), 160 ℃에서 10분간 볶은 후 압착기로 착유한 후 얻어진 압착박 (볶음 압착박) 등 3종의 시료들의 시료별 및 온도별 저장안정성을 15 ℃, 35 ℃, 55 ℃등 서로 다른 온도에서의 산화안정성을 과산화물가를 통하여 비교하여보았다. (Figure 3-10~12)

Table 3-3. Changes of tocopherol and tocotrienol isomers content in rice germ oil prepared by roasting at different temperature and time

Unit: mg/kg oil

Tempera- ture (°C)	Time (min)	$a-T^a$	β – T^a	$y-T^a$	δ - T^a	\mathfrak{a} - ${\mathrm{T}_3}^b$	ν-T ₃ ^b	δ - ${{ m T}_3}^b$
Unroasted		1307.6±10.5	55.0±1.8	115.3±2.5	6.8±0.5	76.0±1.5	49.5±2.1	4.4±0.4
	5	1404.0±8.6	54.4±2.2	118.8±4.6	6.5±0.2	76.2±2.0	45.2±1.7	4.8±0.8
160	10	1432.2±9.5	57.1±0.8	127.2±2.8	6.9±0.7	76.3±2.3	46.2±2.8	4.9±0.6
	15	1457.5±14.3	56.6±1.1	137.9±2.3	6.4±0.6	73.6±1.8	44.5±3.0	4.0±0.7
	5	1428.7±7.3	57.0±2.4	121.6±3.7	6.3±0.5	73.4±0.7	46.1±1.5	4.4±0.6
170	10	1435.9±4.6	53.1±0.7	135.3±1.5	6.4±0.6	73.1±2.4	43.9±1.6	4.2±0.5
	15	1478.6±12.1	56.2±0.9	146.6±5.5	6.3±0.4	74.3±1.4	47.4±2.3	4.3±0.6
	5	1445.0±8.6	53.6±2.8	128.7±4.1	6.5±0.3	73.2±0.8	47.6±2.5	4.2±0.7
180	10	1468.9±7.9	54.5±1.9	144.6±3.3	6.4±0.8	73.6±1.7	45.1±0.9	4.0±0.1
	15	1520.2±4.3	55.5±3.0	160.7±3.2	6.7±0.4	78.7±2.7	48.4±1.7	4.3±0.2

^aTocopherol

^bTocotrienol

저장온도 55 ℃의 경우 볶음 압착박의 과산화물가의 변화는 저장 17일까지 큰 변화를 보이지 않았으나 저장 23일째 급속한 증가(120 meq/kg)를 나타내었고 저장 30일째에는 과산화물가의 함량이 320 meq/kg을 나타내어 3가지 시료 중에서 가장 안정성이 떨어지는 것으로 나타났다. 한편 착유하지 않은 쌀배아와 압착박의 경우에는 저장 37(쌀배아, 4.2 meq/kg; 압착박, 4.2 meq/kg)일까지 과산화물가의 큰 변화를 보여주지 않았다.

저장온도 35 ℃의 경우 저장기간별 과산화물가의 증가속도는 55 ℃와비교하여 낮았지만 그 경향은 유사하게 나타났다. 예로서 볶음 압착박의경우 저장기간에 따라 과산화물가의 증가는 꾸준히 증가하여 저장 80일째에서는 180 meq/kg을 나타낸 반면에 착유하지 않은 쌀배아와 압착박의 경우에는 저장 80(쌀배아, 2.7 meq/kg; 압착박, 2.1 meq/kg)일까지 과산화물가의 큰 변화를 보여주지 않았다.

저장온도 15 ℃의 경우에는 91일까지 저장실험을 실시한 결과 3가지 시료 모두 과산화물가 함량이 60 meq/kg 이하인 것으로 나타났다. 그러나볶음 압착박의 경우에는 쌀배아 및 압착박의 경우보다 약간 높은 것으로 나타났지만 큰 차이를 보여주지는 않았다.

이상의 결과로부터 착유된 쌀배아유의 경우에는 볶지않은 경우가 볶은 경우 보다 기호성 및 산화안정성이 우수한 반면에 착유박의 경우에는 기호성에 있어서는 볶음 압착박이 쌀배아 및 압착박에 비하여 우수한 반면 산화안정성에 있어서는 볶음 압착박이 쌀배아 및 압착박에 비하여 크게 떨어지는 결과를 보여 주었다. 따라서 음료 base 및 기타 식품제조원료로 볶음압착박을 사용할 경우 가공이전 까지의 보존이나 가공 후 저장안정성을 위하여 최소한 15 °C 이하의 온도에서 원료를 보관하는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

2) 쌀배아 시료들의 tocopherol 및 tocotrienol 함량의 변화

쌀배아, 압착기로 착유 후 얻어진 압착박 (압착박), 160 $^{\circ}$ C에서 10분간 볶은 후 압착기로 착유한 후 얻어진 압착박 (볶음 압착박) 등 3종(쌀배아: rice germ, 압착박: defatted germ, 볶음 압착박: roasted and defatted germ)의 시료들에 대한 온도별 tocopherol 및 tocotrienol의 산화안정성을 15 $^{\circ}$ C, 35 $^{\circ}$ C, 55 $^{\circ}$ C 등 서로 다른 온도에서 비교하여 보았다.

Table 3-4. Changes of tocopherol and tocotrienol isomers content in rice germ during storage at 55 °C Unit : mg/kg oil

Storage days	$\mathfrak{a}\text{-}\mathrm{T}^a$	eta – T^a	y-T ^a	δ - T^{a}	a - T_3^b	Y -T ₃ ^b	δ-T ₃ ^b
0	1113.6±62.7	42.7±5.7	104.0±2.7	5.0±1.3	77.3±7.5	50.4±5.3	3.8±0.9
3	1189.0±90.4	45.6±2.3	109.2±0.1	4.6±1.3	71.8±1.3	44.4±1.2	4.5±0.1
9	1154.9±23.0	42.2±14.2	99.0±14.2	5.2±1.1	63.5±1.2	37.0±15.5	4.3±0.3
11	1105.7±25.9	39.6±0.1	90.6±0.4	4.8±0.0	59.2±0.5	39.2±0.1	3.9±0.0
17	1105.9±74.4	45.9±1.5	101.5±3.8	5.5±0.4	62.9±2.7	42.5±1.4	4.1 ± 0.4
23	1057.1±33.7	43.8±0.2	98.3±0.1	5.8±0.0	62.3±4.8	39.5±0.1	4.2±0.0
30	1022.5±44.1	43.3±0.9	95.2±1.3	5.4±0.5	53.6±1.7	35.7±0.9	3.5±0.0
37	935.3±40.9	44.5±4.5	94.1±8.2	5.6±0.4	50.1±4.4	35.3±3.6	3.9±0.3
44	783.6±121.3	35.1±6.6	75.4±12.4	4.5±0.6	40.8±6.8	27.6±4.7	2.9±0.5

^aTocopherol

^bTocotrienol

Table 3-5. Changes of tocopherol and tocotrienol isomers content in rice germ during storage at 35 $^{\circ}$ C Unit : mg/kg oil

Storage days	$\mathfrak{a}\text{-}\mathrm{T}^a$	β – T^a	y-T ^a	δ – T^a	\mathfrak{a} - ${T_3}^b$	ү-Т ₃ ^b	δ-T ₃ ^b
0	1113.6±62.7	42.7±5.7	104.0±2.7	5.0±1.3	77.3±7.5	50.4±5.3	3.8±0.9
10	1107.8±15.3	41.8±4.5	101.0±9.2	5.4±0.6	70.2±7.1	44.3±4.6	4.2±0.4
20	1182.7±3.0	40.9±4.3	98.9±8.4	3.4±2.6	67.7±6.7	42.9±4.2	4.1±0.4
30	1143.6±18.2	45.1±1.2	107.8±2.9	7.6±11.9	70.9±2.6	48.2±1.2	4.6±0.1
40	1144.8±24.4	38.4±1.7	93.6±3.1	4.8±0.4	62.9±2.4	40.0±1.6	3.6±0.2
50	1092.0±69.5	39.8±3.1	94.0±5.0	5.0±0.5	61.2±4.4	40.3±3.1	3.6±0.4
60	1169.1±25.3	42.4±1.0	98.8±2.2	5.6±0.3	65.8±1.3	41.5±1.5	3.7±0.4
70	862.1±40.9	42.0±1.4	84.3±5.5	6.2±0.2	49.3±4.5	37.2±2.5	4.8±0.1

^aTocopherol

^bTocotrienol

Table 3-6. Changes of tocopherol and tocotrienol isomers content in rice germ during storage at 15 °C Unit: mg/kg oil

Storage days	$a-T^a$	β – T^a	$Y-T^a$	δ-T ^a	a-T3 ^b	V -T ₃ ^b	δ-T ₃ ^b
0	1113.6±62.7	42.7±5.7	104.0±2.7	5.0±1.3	77.3±7.5	50.4±5.3	3.8±0.9
14	1123.6±18.4	44.1±0.4	104.2±1.8	5.5±0.2	75.7±0.3	48.1±0.5	4.4 ± 0.1
28	1100.9±12.3	47.6±3.4	111.4±2.1	5.8±0.8	74.4 ± 3.4	57.0±4.2	5.1±0.7
42	1116.8±31.1	41.7±2.1	112.6±6.2	3.3±2.8	73.0±3.1	54.7±2.4	4.9±0.1
56	1126.8±19.3	47.1±0.8	103.6±1.5	6.1±0.1	78.5±0.7	52.1±0.8	4.9±0.2
70	1148.6±7.2	50.2±3.6	105.3±2.2	6.1±0.1	72.0±1.7	56.5±1.0	5.3±0.1
91	1178.2±2.9	48.6±2.7	107.6±2.0	5.8±0.2	81.2±3.4	56.4±2.2	4.6±0.3

^aTocopherol

^bTocotrienol

Table 3-7. Changes of to copherol and to cotrienol isomers content in rice germ defatted by press during storage at 55 $^{\circ}\mathrm{C}$

Unit	:	mg/kg	oil
Omi	•	IIIE/KE	(/1)

Storage days	$a-T^a$	β – T^a	$Y-T^a$	δ – Υ^a	a-T3 ^b	v -T ₃ ^b	δ-T ₃ ^b
0	1230.3±25.6	36.6±4.6	101.1±6.8	5.6±2.1	77.5±3.1	41.7±3.3	3.1±1.0
3	1172.1±49.2	40.1±0.2	71.6±6.5	2.9±2.4	66.9±1.2	45.3±3.6	1.9±1.7
9	1355.4±15.3	24.7±4.1	63.8±1.9	4.4 ± 1.4	41.1±1.6	25.9±1.9	1.94±0.3
11	1081.6±1.9	39.5±0.8	101.2±0.7	4.5±0.1	59.6±0.1	39.1±0.4	3.5±0.7
17	1345.5±19.2	57.5±5.5	120.8±8.8	7.0 ± 0.7	86.5±8.2	56.1±5.9	5.3±0.4
23	1236.4±78.4	42.2±13.8	110.9±3.4	5.8±1.6	75.5±4.8	50.2±3.3	4.9±0.4
30	1157.1±64.7	48.7±5.3	105.5±6.6	6.2±0.9	66.8±7.0	45.2±4.6	4.4±0.5
37	1049.0±24.1	43.2±1.8	95.3±4.7	5.6±4.1	56.06±4.2	38.6±1.7	3.82±0.7
44	1102.6±68.2	40.5±2.0	87.8±2.2	5.3±0.4	55.2±2.1	36.6±1.7	3.8±0.3

^aTocopherol

^bTocotrienol

Table 3–8. Changes of to copherol and to cotrienol isomers content in rice germ defatted by press during storage at 35 $^{\circ}\mathrm{C}$

I Init		mg/kg	\sim 11
Unit	٠	mg/kg	OH

Storage days	α - T^a	β - T^{α}	γ-T ^a	δ-T ^a	$\mathfrak{a}\text{-}{ ext{T}_3}^b$	v-T ₃ ^b	δ-T ₃ ^b
. 0	1230.3±25.6	36.6±4.6	101.1±6.8	5.6±2.1	77.5±3.1	41.7±3.3	3.1 ± 1.0
10	1299.0±1.4	44.5±0.2	107.3±3.1	6.1 ± 0.6	72.1±0.6	43.9±0.2	4.1 ± 0.7
20	1162.9±66.0	38.6±2.6	91.2±2.6	4.8±0.7	61.4±3.4	38.1±2.3	3.4±0.4
30	1202.6±92.0	45.9±4.1	105.5±3.6	5.7±0.7	74.4±1.8	44.5±1.5	4.2±0.1
40	1216.3±44.3	49.3±0.1	105.5±3.1	6.1±0.5	76.2±1.6	44.7±1.7	4.3±0.3
50	1158.3±22.2	42.9±0.2	97.2±0.5	5.6±0.4	63.7±0.5	40.3±1.5	3.8±0.1
60	1251.2±31.9	45.4±2.0	104.5±4.6	5.8±0.3	69.5±3.6	42.8±2.3	3.8±0.4
70	1204.3±31.1	51.7±2.7	112.8±3.3	6.1±0.1	73.4±3.6	47.9±2.1	4.6±0.2

^aTocopherol

^bTocotrienol

Table 3-9. Changes of to copherol and to cotrienol isomers content in rice germ defatted by press during storage at $15~^{\circ}\mathrm{C}$

Unit: mg/kg oil

Storage days	$\mathfrak{a}\text{-}\mathrm{T}^a$	β – T^a	$V-T^a$	δ - T^a	a -T ₃ ^b	$\mathbf{v} - \mathbf{T_3}^b$	δ - $\mathrm{T_3}^b$
0	1230.3±25.6	36.6±4.6	101.1±6.8	5.6±2.1	77.5±3.1	41.7±3.3	3.1±1.0
14	1256.1±60.0	39.4±2.5	101.8±0.5	5.9±0.1	80.7±2.3	49.8±1.9	4.4±0.3
-28	1289.3±56.7	38.2±0.9	100.7±1.6	5.8±0.1	79.9±1.5	43.1±6.7	4.4±0.7
42	1229.4±86.9	38.7±1.3	100.3±1.9	5.5±0.5	77.5±1.4	47.7±1.1	2.5±0.7
56	1229.4±50.9	38.4±0.7	107.2±0.7	5.9±0.1	77.9±1.5	47.7±0.6	4.5±0.9
70	1265.3±132.6	38.6±0.3	103.4±3.5	6.1±0.1	76.7±0.3	46.3±1.5	4.5±0.2
91	1305.5±34.3	40.1±1.1	104.5±1.2	5.5±0.5	73.1±1.8	45.9±1.1	4.2±0.7

^aTocopherol

^bTocotrienol

3종의 시료(쌀배아, 압착박, 볶음 압착박) 모두 쌀배아유의 경우와 같이 7종의 tocopherol 및 tocotrienol isomer가 확인되었고 가장 함량이 높은 이성체 역시 Vitamine E 활력이 가장 높은 것으로 알려진 a-tocopherol로 나타났다. 이러한 결과는 압착으로부터 얻은 쌀배아유와 비교하여 다소 낮은 함량을 나타내었지만 유의적인 차이를 보이지는 않았다. 한편 3종의 시료(쌀배아, 압착박, 볶음 압착박)에 함유되어 있는 배아유 내 tocopherol 및 tocotrienol isomer의 조성 및 그 함량에 있어서도 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

온도별(55, 35, 15 °C) 3종의 시료(쌀배아, 압착박, 볶음 압착박)에 함유 되어 있는 tocopherol 및 tocotrienol isomer의 저장안정성에 대한 결과는 Table 3-4~12와 같았다. 55 ℃의 경우(Table 3-4~3-6)에는 가장 많이 함유 되어 있는 isomer인 a-tocopherol의 경우 저장전 약 1113.6 mg/kg oil 인 반면에 저장 44일 후 783.6 mg/kg oil로 약 30%의 감소를 나타냈다. 한편 가장 감소폭이 큰 isomer로는 a-tocotrienol로서 저장전 약 77.3 mg/kg oil 인 반면에 저장 44일 후 40.8 mg/kg oil로서 약 47%의 감소를 나타내 었다. 35 ℃의 경우에도 감소되는 정도 및 기간에 큰 차이를 보이긴 하였 지만 그 경향은 55 ℃와 유사하였다. 그러나 15 ℃의 경우에는 저장 91일 까지 큰 변화를 보이지 않았으며, 이러한 결과는 과산화물가의 변화와도 비슷한 경향을 나타내었다. 한편 압착박의 경우(Table 3-7~3~9)에는 3가지 온도 중 특히 55℃와 35 ℃에서 쌀배아와 비교하여 tocopherol 및 tocotrienol isomer의 안정성이 보다 안정한 것으로 나타났으나 유의적으로 큰 차이를 보여주지 않았다. . 그러나 볶음 압착박의 경우(Table 3-10 ~ 3-12)에는 55 ℃와 35℃의 저장온도에서 tocopherol 및 tocotrienol:isomer 의 안정성이 매우 낮은 것으로 나타났다. 그 예로서 55 ℃의 경우에는 δ -tocopherol을 제외한 6종의 tocopherol 및 tocotrienol isomer가 저장 30일 후 90 % 이상이 파괴된 것으로 나타났다. 한편 15 ℃의 경우에는 저장 91 일까지 tocopherol 및 tocotrienol 함량에 있어서 큰 감소를 나타내지 않았 다. 이러한 결과는 저장 중 과산화물 생성의 증가와도 깊은 관계가 있는 것으로 예측된다.

Table 3-10. Changes of tocopherol and tocotrienol isomers content in roasted a rice germ defatted by press during storage at 55 $^\circ$ C Unit: mg/kg oil

Storage days	$\mathfrak{a}\text{-}\mathrm{T}^b$	β - T^b	$V-T^b$	δ - T^b	a-T ₃ ^c	v -T ₃ ^c	δ-T ₃ °
0	1121.9±32.5	47.7±4.1	125.3±4.9	7.0±1.4	73.0±4.2	49.9±1.3	3.7±0.2
3	1112.8±18.6	58.0±3.8	108.7±7.8	5.3±1.4	64.5±4.0	43.1±7.5	4.1±0.7
9	1006.1±6.9	32.1±1.8	91.5±1.0	5.2±1.7	61.7±2.1	37.9±4.0	3.1±0.6
11	885.1±7.9	37.5±4.2	89.0±1.6	4.3±1.5	56.7±4.3	36.7±2.0	3.4±0.6
17	639.2±15.2	33.5±2.5	93.6±2.8	6.2±0.8	38.5±3.1	36.7±3.6	4.4 ± 0.4
23	138.6±2.9	28.3±0.9	60.5±8.9	4.2±0.4	23.9±7.2	33.0±1.8	1.2±0.1
30	0.5±0.2	3.3±0.8	1.2±0.2	1.2±0.1	2.4±0.4	2.4 ± 0.7	0.1 ± 0.0

^aRoasting for 10 min at 160 ℃

 $[^]b$ Tocopherol

^cTocotrienol

Table 3-11. Changes of tocopherol and tocotrienol isomers content in roasted a rice germ defatted by press during storage at 35 $^{\circ}$ C

Unit	:	mg/kg	oil	
------	---	-------	-----	--

Storage days	$\mathfrak{a} ext{-}\mathrm{T}^b$	eta – T^b	${\tt V-T}^b$	δ – T^b	a −T ₃ ^c	y -T ₃ ^c	δ-T ₃ ^c
0	1121.9±32.5	47.7±4.1	125.3±4.9	7.0±1.4	73.0±4.2	49.9±1.3	3.7±0.2
10	1100.7±24.1	46.6±1.8	115.5±2.1	5.6±1.2	69.9±2.1	46.1±1.8	3.9 ± 0.6
20	840.8±8.6	42.9±4.1	89.3±3.4	3.9±0.6	48.1±1.6	34.1±2.1	2.8 ± 0.4
30	751.3±14.2	40.0±2.6	81.2±1.9	4.5±0.5	42.0±2.1	32.6±4.1	3.2±0.6
40	613.5±4.1	43.1±3.4	87.6±6.2	5.5±0.8	39.0±3.1	34.6±3.2	3.9 ± 0.4
50	435.8±2.9	34.8±3.3	70.8 ± 4.2	5.2±0.7	26.2±5.1	27.8±2.5	3.4±0.8
60	216.2±10.2	24.9±1.2	47.8±4.1	4.0±0.5	15.4±1.5	18.7±3.3	2.5±0.7
70	120.6±4.9	17.4±1.6	31.2±2.0	3.4±1.0	10.0±0.6	12.5±3.4	2.3±0.2

^aRoasting for 10 min at 160 ℃

^bTocopherol

 $[^]c$ Tocotrienol

Table 3-12. Changes of tocopherol and tocotrienol isomers content in roasted arice germ defatted by press during storage at 15 $^{\circ}$ C

						Unit:	Unit: mg/kg oil		
age	\mathfrak{a} - \mathfrak{T}^b	β – T^b	v – T^b	δ - T^b	n−T₂ ^c	v-T₂ ^c	δ-T ₂ °		
N/C	u 1	РІ	• 1	0 1	u 1,5	• 13	4 13		

Storage days	\mathfrak{a} - \mathfrak{T}^b	β – T^b	$V-T^b$	δ – T^b	\mathfrak{a} - T_3^c	v -T ₃ ^c	δ-T ₃ ^c
0	1121.9±32.5	47.7±4.1	125.3±4.9	7.0±1.4	73.0±4.2	49.9±1.3	3.7±0.2
14	1145.1±12.6	47.3±2.1	118.7±5.5	6.1±0.5	75.6±3.5	47.9±2.1	4.8±0.4
28	1149.5±24.2	48.1±3.3	106.5±3.1	5.1±0.7	73.1±2.1	41.4±3.1	4.1 ± 0.8
42	1140.1±20.1	47.2±3.1	102.5±4.0	4.9±1.2	76.3±3.1	47.4±2.1	3.8±0.1
56	1035.8±6.5	51.1±6.9	108.1±2.1	4.9±0.1	73.0±4.1	49.2±2.4	4.5±0.3
70	1013.0±2.8	50.5±7.5	103.8±7.9	4.9±0.4	59.7±2.0	41.0±3.4	3.9±0.7
91	1000.5±4.9	52.3±6.3	101.2±5.8	4.9±0.8	62.3±0.9	35.2±1.9	4.1±0.6

 $[^]a$ Roasting for 10 min at 160 $^{\circ}$ C

^bTocopherol

^cTocotrienol

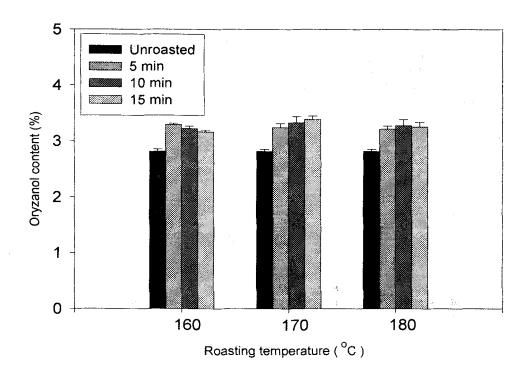


Figure 3-9. Changes of v-oryzanol contents of rice germ oil obtained by roasting at different roasting conditions.

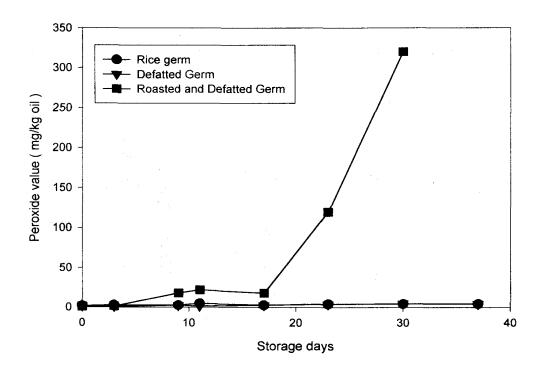


Figure 3-10. Peroxide values of rice germs prepared from different condition during storage at $55\,^{\circ}\text{C}$.

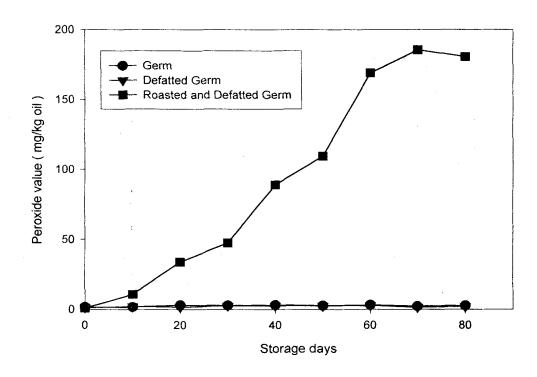


Figure 3-11. Peroxide values of rice germs prepared from different condition during storage at 35° C.

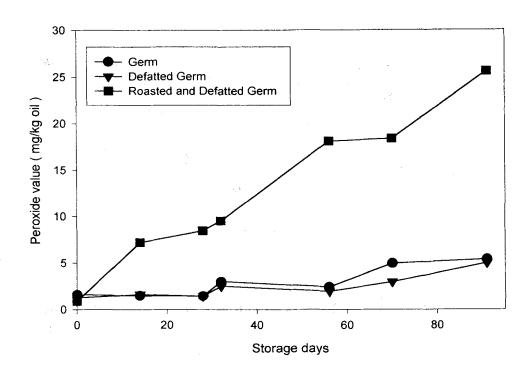


Figure 3-12. Peroxide values of rice germs prepared from different condition during storage at $15\,^{\circ}\mathrm{C}$.

이상의 결과로부터 3종의 시료(쌀배아, 압착박, 볶음 압착박)에 함유되어 있는 tocopherol 및 tocotrienol isomer의 저장안정성 실험결과는 쌀배아와 압착박의 경우가 볶음 압착박의 경우보다 tocopherol류(tocopherol+tocotrienol)의 안정성에 있어서 월등희 우수한 것으로 나타났다. 따라서볶음 압착박의 경우에 음료 base나 식품제조원료로 사용하기 위해서는 최소 15 ℃ 이하에서 보관 또는 유통하는 것이 tocopherol류의 파괴를 최소화 할수 있는 방법이라 할 수 있다.

마). 쌀 배아유로부터 tocopherol류 농축

(1) 쌀 배아유의 methyl ester화 최적조건 확립

배아유로부터 tocopherol 및 tocotrienol을 농축하기 위하여 1차 쌀배아 유의 대부분을 차지하고 있는 중성지질을 초임계 이산화탄소를 이용하여 효과적으로 제거하기 위하여 중성지질의 methyl ester화에 대한 실험이 수 행되었다. 본 연구에서 사용된 촉매로는 산촉매(황산)과 알칼리촉매 (Sodium methoxide)가 시도되었다. Methyl ester화 실험을 위하여 쌀눈유 를 대용량 Soxthlet에서 n-hexane을 이용하여 추출하였으며, 추출된 쌀눈 유에 tocopherol함량은 1732 mg/kg oil 이었고 tocotrienol 함량은 195 mg/kg oil 이었으며 총 함량은 1926 mg/kg 이었다. 그 결과 2% 황산을 함유한 methanol의 경우에는 HPLC로 확인한 결과 반응 1시간 이후부터는 총 tocols 함량이 1926 mg/kg oil에서 1810 mg/kg으로 감소하였고 2시간 에서는 1750 mg/kg oil로 감소하였다. 한편 농축에 영향을 주는 중성지질 (triglyceride)의 경우에는 반응시간이 2시간 경과한 후에도 TLC 상에 잔존 해 있는 것으로 나타났다. 한편 알칼리촉매(Sodium methoxide)의 경우에 는 잔존해 있는 유리지방산을 중화 시킬수 있는 sodium methoxide의 량을 제외하고 쌀눈유에 대하여 약 0.5 - 1%농도가 최적 인 것으로 나타났다. 그러나 반응시간의 경우에는 실온 또는 환류(Reflux heating)에 의한 가열

인 경우 모두 10분 반응 후 TLC상에서 중성지질(triglycerde)이 검출되지 않았다. 그러나 반응시간이 20분이상 경과시 tocols 함량이 급속히 감소되어 30분 반응시간에서는 전체 tocols 함량의 20%가 감소하는 결과를 나타냈다. 이상의 결과로부터 쌀눈유의 methyl ester화는 알칼리 촉매(Sodium methoxide)하에서 20분 반응시키는 것이 최적 반응조건 이었다.

(2) 초임계 이산화탄소를 이용한 tocopherol 및 tocotrienol농축

Methyl ester화시킨 쌀눈유를 이용하여 2200 psi의 압력과 40℃, 50℃, 60℃의 온도에서 추출시간 또는 탄산가스 사용량에 따른 tocopherol류의 농축효과에 대한 실험이 Figure 3-2의 장치를 이용하여 수행되었다. 우선 농축 정도에 대한 결과로서, 40 ℃의 경우에는 추출후 잔존물(residue)에 total tocols 함량이 초기 1927 mg/kg oil에서 6839 mg/kg oil로 약 3배 농축되었다. 50 ℃의 경우에는 추출후 잔존물(residue)에 11667 mg/kg oil로 40 ℃의 경우와 비교하여 농축정도가 2배 이상 큰 폭으로 높아지는 경향을보여 주어 초기 total tocols 함량이 1927 mg/kg oil 보다 약 6배 이상 농축되는 결과를 보여 주었다(Table 13 - 15). 그러나 60 ℃의 경우에는 추출후 잔존물(residue)에 12605 mg/kg oil로 50 ℃와 비교하여 농축정도가다소 증가했으나 유의적으로 큰 차이를 보이지 않았다. 한편 추출된 분획(F)의 total tocols 함량의 경우에는 40℃를 제외하고는 추출이 진행됨에 따라 즉 추출시간이 길어짐에 따라 추출된 분획내 tocols 함량이 점차 증가하는 경향을 나타낸 반면에 40 ℃의 경우에는 큰 차이를 나타내지 않았다.

회수율에 대한 결과로서 쌀눈유 methyl ester로부터 잔존물로 회수된 tocopherol, tocotrienol 및 total tocols(tocopherols+ tocotrienol)에 대한 결과를 Figure 3-13에 나타내었다. 40 ℃의 경우에는 tocopherol, tocotrienol 및 total tocols (tocopherols+tocotrienol) 류의 회수율이 약 38%인 대반하여 50 ℃의 경우에는 약 62 - 65%로 거의 2배 정도 회수율의 증

Table 3-13. Tocols contents of selected fractions and residual product of rice germ oil methyl ester extracted by supercritical CO2 at 2200psi and 40°C

										Unit: mg/kg oil			
samples	CO ₂ (L)	а-Т	βΤ	у-Т	δ-Т	Total T	a -T ₃	β-Т	γ-T ₃	δ-T ₃	Total T ₃	Tocols	
Raw		1542.4	79.3	100.8	9.2	1731.6	111.4	-	75.3	8.2	194.9	1926.5	
F1	30	1285.2	54.3	104.6	6.4	1,474.1	75.1	_	50.4	8.1	1,599.6	1584.1	
F2	30	1212.9	50.1	97.6	5.2	1,390.6	71.5	_	46.1	5.0	1,508.2	1488.4	
F3	30	1091.9	45.6	89.0	4.7	1,256.5	64.0	***	40.9	4.2	1,361.4	1340.3	
F4	50	1078.7	45.9	89.6	4.9	1,264.2	65.5	-	40.8	4.1	1,370.5	1329.5	
F5	100	1158.7	50.6	97.4	5.6	1,406.7	71.0		44.9	4.7	1,522.6	1432.9	
Residue		5395.2	254.1	499.8	11.9	6,149.1	379.8	-	261.0	37.4	6,789.9	6839.2	

F: Fraction

T: Tocopherol

T₃: Tocotrienol

Tocols: Total T + Total T_3

Table 3-14. Tocols contents of selected fractions and residual product of rice germ oil methyl ester extracted by supercritical CO2 at 2200psi and 50℃

Unit: mg/kg oi											/kg oil	
samples	CO ₂ (L)	a-T	β-Т	у-Т	δ-Т	Total T	a-T ₃	eta - \mathbf{T}_3	$v-T_3$	δ - T_3	Total T ₃	Tocols
Raw		1542.4	79.3	100.8	9.2	1731.6	111.4	-	75.3	8.2	194.9	1926.5
F 1	70	429.3	18.5	35.8	tr	483.6	23.2		13.7	1.0	37.9	521.5
F 2	70	509.1	23.2	44.6	1.7	578.6	30.1		17.4	1.4	48.9	627.5
F 3	70	662.9	28.4	54.0	2.3	747.6	37.9		21.3	1.7	60.9	808.5
F 4	70	788.4	36.1	67.4	3.6	895.5	46.3		26.6	2.3	75.2	970.7
F 5	150	1139.5	57.0	104.1	7.0	1307.6	71.4	Male	43.6	3.9	118.9	1426.5
Residue		9236.8	434.2	821.6	29.0	10521.6	650.8		428.2	66.6	1145.6	11667.2

F: Fraction

T: Tocopherol

T₃: Tocotrienol

Tocols: Total T + Total T₃

Table 3-15. Tocols contents of selected fractions and residual product of rice germ oil methyl ester extracted by supercritical CO2 at 2200psi and 60℃

											Unit : mg/	kg oil
	CO ₂ (L)	а-Т	β-Т	v -T	δ-Т	Total T	a-T3	β-Τ3	v-T3	δ-Τ3	Total T ₃	Tocols
Raw		1542.4	79.3	100.8	9.2	1731.6	111.4	<u>-</u>	75.3	8.2	194.9	1926.5
F 1	120	218.7	8.7	19.6	tr	247.0	11.1		6.3	tr	17.4	264.4
F 2	120	286.4	11.3	23.8	tr	321.5	14.5	were .	8.0	tr	22.5	344.0
F 3	120	357.6	14.6	29.3	tr	401.5	18.8	-	10.3	tr	29.1	430.6
F 4	150	486.0	23.0	43.9	1.7	554.6	27.6	-	15.8	1.2	44.6	599.2
F 5	300	867.7	56.4	101.9	7.1	1033.1	64.0		40.3	3.8	108.1	1141.2
					1.57	esta estable						
Residue		9809.4	494.7	946.7	34.5	11285.3	746.6	-	495.6	77.6	1319.8	12605.1

F: Fraction

T: Tocopherol

T₃: Tocotrienol

Tocols : Total T + Total T_3

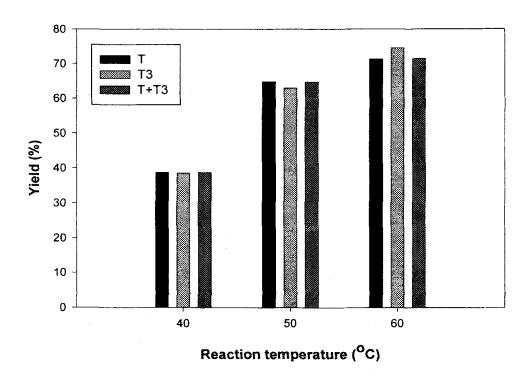


Figure 3-13. Effect of temperature on yield of tocopherol(T), tocotrienol(T3), and total tocols(T+T3) in residual products using supercritical CO_2 at 2200 psi.

가를 나타내었지만 60 ℃의 겨우에는 71 - 74%로 10%정도의 회수율 증가에 그쳤다.

이상의 결과로부터 쌀눈유의 중성지질을 지방산 methyl ester로 전환한 후 초임계이산화탄소를 이용하여 tocopherol류를 농축하는 방법이 매우 효과적인 방법으로 나타났으며, 특히 온도가 높은 상태(탄산가스(CO₂)의 밀도(density)가 낮은 상태)가 사용되는 탄산가스 사용량의 증가 또는 농축에 소요되는 시간이 길어진다는 단점이 있지만 tocopherol류의 농축에 효과적인 농축조건이라는 결론을 얻을 수 있었다.

제 4 장 참고문헌

- 1. Ronald R. Eitenmiller(1997): Vitamin E content of fat and oils-nutritional implications. *J. Food Technol.*, 51(5), 79-80.
- 2. Bor S. Luh(1991): Rice Oil, Rice Production Vol II, 297-340.
- 3. Bienvenido O. juliano(1985): Rice Chemistry and Technology, AACC, 38-39.
- 4. Bienvenido O. juliano(1985): Rice Chemistry and Technology, AACC, 45–57.
- 5. Choong Ki Kim, Geun Seoup Song, Yong Ju Kwon, In Sook Kim, Tae Kyoo Lee(1994): The effect of germination of perilla seed on the oxidative stability of the oil. *Korean J. Food Sci. Thechnol.*, 26(2), 178–183.
- 6. 김동훈(1994): 식용유지의 산패, 고려대학교 출판부, 24-30.
- 7. R. Vetrimani, N. Jyothirmayi, P. Haridas Rao and C. S. Ramadoss (1992): Inactivation of lipase and lipoxygenase in cereal bran, germ and soybean by microwave treatment. *J. Food Sci. Technol.*, 32, 532–535.
- 8. 김동훈(1994): 식용유지의 산패. 고려대학교 출판부, 45-60.
- 9. Dong Hwa Shin, Jong Ku Chung(1998): Changes during storage of rice germ oil and its fatty acid composition. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30(1), 77–81.
- 10. S.H. Wang and M.C.F. Toledo(1987): Inactivation of soybean lipoxigenase by microwave heating: effect of moisture content and exposure time. *J. Food Sci.*, 52(5), 1344–1347.
- 11. J.M. Harper(1981): Extrusion of Foods. Vol 1. CRC Express, Boc rton, FL., 1-5.
- 12. Jae Kwan Hwang, Chong Tai Kim, Sung Ja Cho and Chul Jin Kim(1995): Effect of various thermal treatments on physicochemical properties of wheat bran. *Korean J. Food Sci.*

- Technol., 27(3), 394-403.
- 13. Jae Kwan Hwang, Chong Tai Kim, Seok In Hong and Chul Jin Kim(1994): Solubilization of plant cell walls by extrusion. *J. Korean Soc. Food Nutr.*, 23(2), 358-370
- 14. Bok Nam Kim, Hong Sik Cheigh, and Kyu Han Lee(1986): Vitamin retention in rice bran during extrusion cooking. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 18(3), 187–191.
- 15. 한국과학기술연구소(1980): 미강유지 및 단백질 자원의 효용에 관한 연구, 39-47.
- 16. S. M. Mahungu, K. A Drozdek, W. E. Artz, J. F. Faller(2000): Residence time distribution and barrel fill in pet food twin-screw extrusion cooking. *Cereal Chem.*, 77(2), 220–222.
- 17. AOAC(1996): Official Methods of analysis, 16th ed, Association of Official Analysis Chemistry.
- 18. Dong Bin Shin, Ho Moon Seog, Ji Hyun Kim and Young Chun Lee(1999): Flavor composition of garlic from different area. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 31(2), 293–300.
- 19. Hans Ulrich Bergmeyer(1980): Method of Enzymatic Analysis. Verlag Chemie Academic Press Inc., 685-687.
- 20. AOCS(1993): Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, 4th ed, Ba 10-65.
- 21. AOCS(1993): Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, 4th ed, Be 8-89.
- 22. A. Hautfenne, C. Paquot(1990): Standard Method for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 201–205.
- 23. AOCS(1993): Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society, 4th ed, Ce 8-53.
- 24. SAS(1998): SAS user's guide, version 6.03, The SAS Institute, Cary. NC.

- 25. Dong Hwa Shin and Chong Ku Chung(1998): Chemical composition of the rice germ from rice milling and its oil stability during storage. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 30(1), 241-243.
- 26. Bienvenido O. Juliano(1985): Polysaccharides, Protein and Lipid of Rice., Rice Chemistry and Technology, 89-97.
- 27. Chong-Tai Kim, Jae-Kwan Hwang, Chul-Jin Kim and Hae-Sung Kim(2000): Analysis of residence time distribution during twin-screw extrusion of wheat bran, *Food Sci. Biotechnol.*, 9(1), 10–13.
- 28. C. J. Kim, S. M. Byun, H. S. Cheigh and T. W. Kwon(1987): Optimization of extrusion rice bran stabilization process. *J. Food Sci.*, 52(5), 1355–1357.
- 29. 황윤호(2000): 식품화학, 27-38.
- 36. 황윤호(2000): 식품화학, 57-66.
- 31. D. B. Cumming, D. W. Stanley and J. M. DeMan (1973): Fate of water soluble soy protein during thermoplastic extrusion. *J. Food Sci.*, 38, 320–323.
- 32. D.W. Stanley(1984): Protein reaction during extrusion processing, Extrusion Cooking, 322.
- 33. C. J. Kim, S. M. Byun, H.S. Cheigh, T. W. Kown(1987): Comparision of solvent extraction characteristics of rice bran pretreated by hot air drying, steam cooking and extrusion. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 64(4), 514–516.
- 34. N. Ikeda and K. Fukuzumi(1977): Synergistic antioxidant effect of nucleic acids and tocopherols. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 54, 360.
- 35. Tae Hoe Ahn, Jong Soo Kim, Seong Joon Park, Hyean Wee Kim, Ki Moon Park and Chun Un Choi(1991): Antioxidative effect of commercial lecithin on the oxidative stability of perilla oil. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 23(3), 251–255.
- 36. Ga Seong Cha and Chun Un Choi(1990): Determination of oxidation stability of perilla oil by the rancimat method. *Korean J.*

- Food Sci. Technol., 22(1), 61-65.
- 37. B.E. Elizalde, F. Bressa and M.D. Rosa(1992): Antioxidative action of maillard reaction volatiles: Influence of maillard solution browning level. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 69(4), 331–334.
- 38. B.E. Elizalde, M. Dalla Rosa and C.R. Lerici(1991): Effect of maillard reaction volatile products on lipid oxidation. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 68(10), 758-762.
- 39. In Hwan Kim, Chul Jin Kim, Dong Hoon Kim(1996): Effect of temperature on formation of polymer in oxidation of methyl linolate. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 28(3), 446–450.
- 40. Gow Chin Yen and Shyi Liang Shyu(1989): Oxidative stability of sesame oil prepared from sesame seed with different roasting temperature. *Food Chem.*, 31, 215–224.