구연산 처리 에스테르화 멥쌀가루 첨가가 요구르트의 이화학적 및 유변학적 특성에 미치는 영향

권우희 · 장윤희

경희대학교 식품영양학과, 나노바이오컴포지트센터

Effects of Esterified Rice Flour with Citric Acid on Physicochemical and Rheological Properties of Yogurt

U-Hui Kwon and Yoon Hyuk Chang

Department of Food and Nutrition, and Bionanocomposite Research Center, Kyung Hee University

ABSTRACT This study examined the effects of replacing the different concentrations (0, 0.1, and 0.2%, w/v) of esterified rice flour with citric acid (ERCA) on the physicochemical and rheological properties of yogurt stored at 4°C for 15 days. Incorporating ERCA (0.2%, w/v) into yogurt decreased the syneresis values and increased the lactic acid bacteria counts. In steady shear rheological analysis, the values of the consistency index (K), apparent viscosity ($\eta_{a,100}$), and yield stress (σ_{oc}) for the yogurt samples containing ERCA were greater than those for normal yogurt. The flow behavior indices (n) of all yogurt samples ranged from 0.22 to 0.39, indicating that all yogurt samples behaved like a shear-thinning fluid. The frequency sweep test showed that the storage modulus (G') and loss modulus (G'') of all samples increased with increasing frequency and concentration of ERCA. For all samples, the G' values were higher than the G'' values, indicating that yogurt had elastic properties rather than viscous properties. During heating and cooling, the G' and G'' values for the yogurt samples containing ERCA were greater than those of the normal yogurt and increased with increasing ERCA concentration. These results indicate that the replacement of ERCA could improve the lactic acid bacteria counts, steady shear rheological properties, and dynamic shear rheological properties of yogurt.

Key words: rice flour, citric acid, yogurt, lactic acid bacteria, rheology

서 론

요구르트는 현대인들의 건강증진 욕구와 유산균 효능에 대한 높은 관심으로 인해 선호도가 높은 세계적인 기호식품 중 하나이다(Lee 등, 2008). 국내 시장에서 ‘요구르트’ 또는 ‘요구르트’ 제품의 소매시장 규모는 2017년 기준 9,698억 원으로 2015년보다 9.1% 증가하여 연평균 4.6%씩 성장해 왔다(Noh 등, 2020).

최근 식품 산업에서 무지방 및 저지방 요구르트 제품에 대한 관심이 증가하고 있으나, 저지방 요구르트는 질감 및 점성의 저하, 유청의 분리 등이 유발되어 소비자들에게 부정적인 영향을 미칠 수 있다고 보고되고 있다(Lee와 Lucey, 2010). 이러한 저지방 요구르트의 품질 저하 특성을 보완하기 위해서 전분 및 변성전분(Nguyen 등, 2017), 펙틴(Yeung

등, 2019), 검류(Lee와 Chang, 2016) 등을 첨가한 요구르트의 품질 특성이 연구되고 있다(Lobato-Calleros 등, 2014). 특히 전분에 화학적·물리적 변성을 가하여 얻어지는 저항전분은 식이섬유와 유사한 생리활성 효과를 지니고 있으며, 저항전분의 형태에 따라 성질이 다르기 때문에 식품의 종류를 고려하여 다양하게 적용할 수 있다(Kim 등, 2001).

전분은 소화 속도에 따라 빠르게 소화되는 전분(rapidly digestible starch, RDS), 천천히 소화되는 전분(slowly digestible starch, SDS)과 저항전분(resistant starch, RS)으로 분류된다. 저항전분은 섭취 시 식이섬유와 같이 소장에서 소화되지 않고 대장에서 발효되어 단쇄지방산을 생성하는 전분을 의미한다(Kim 등, 2017a). 저항전분은 부분적으로 도정된 낱알이나 종자와 같이 효소의 접근이 어려워 소화가 되지 않는 RS1, B형의 결정구조를 갖는 감자 전분, 바나나 전분, 고아밀로스 옥수수 전분 등과 같이 효소에 의해 분해되기 어려운 전분인 RS2, 가열에 의해 아밀로스가 노화되어 얻어지는 전분인 RS3, 화학적 처리에 의해 소화되기 어렵게 제조된 변성전분인 RS4와 전분의 아밀로스 나선형 구조에 지방의 소수성기를 포접하여 형성된 아밀로스-지질 복합체 형태의 전분인 RS5로 나누어진다(Englyst 등, 1992;

Eerlingen과 Delcour, 1995; Dupuis 등, 2014). 이 중 RS4에 해당하는 화학적 변성전분은 전단력, 열처리, 낮은 pH 등과 같은 파괴에 저항하는 성질, 겔의 이수현상을 감소시키는 특성 및 우유 단백질과 상호 작용을 통해 유제품 제조 시 유변학적 성질을 향상시키는 특성이 있다고 보고되고 있다(Kim 등, 2001; Amagliani 등, 2016).

전분의 화학적 처리 방법 중 구연산 처리를 통해 전분의 구조를 변형시키는 것은 경제적이고 인체에 무해한 변형 방법이라고 알려져 있다(Lee 등, 2018). 구연산 처리 전분은 입자 모양은 그대로 유지하면서 팽윤 정도를 조절할 수 있는 장점이 있어 다양한 가공식품에 적용될 수 있다고 알려져 있으나 식품소재로 응용한 연구는 부족한 실정이다(Amagliani 등, 2016).

구연산은 3개의 carboxyl group을 가지고 있으며 가열(curing) 등에 의해 전분의 hydroxyl group과 에스테르 결합을 형성한다고 알려져 있다(Kim 등, 2017a; Olsson 등, 2013). 구연산을 처리한 변성전분 제조 시 구연산의 carboxyl group과 전분의 hydroxyl group 사이에 새롭게 생성된 전분 입자 간의 에스테르 결합은 인체 내 전분 가수분해 효소에 의해서 분해될 수 없다(Lee 등, 2018). 따라서 구연산으로 처리하여 제조된 변성전분은 소장에서 소화 및 흡수되지 않고 대장에서 장내 세균에 의해 이용되어 미생물의 성장을 촉진하는 프리바이오틱스(prebiotics) 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Hoover와 Zhou, 2003; Choi 등, 2005).

2019년 국민 1인당 쌀 소비량은 1980년과 비교하여 절반 아래로 감소하였으며, 쌀 공급과잉과 소비감소 현상은 지속할 것이라고 보고되었다(Korea Rural Economic Institute, 2019). 최근 쌀 소비 확대를 위해 쌀가루의 새로운 가공 소재로서의 활용 방안을 모색하는 연구가 지속해서 수행되고 있다. 구연산 처리 에스테르화 쌀가루를 식품에 첨가하는 연구 또한 다양하게 진행되고 있으며, 국수(Chen 등, 2020), 빵(Thiranosornkij 등, 2019), 쿠키(Giuberti 등, 2017), 떡(Kim 등, 2017b) 등에 적용하여 품질 특성을 평가하였다. 하지만 구연산을 처리한 쌀가루를 요구르트에 적용하여 이화학적 및 유변학적 특성을 평가한 연구는 매우 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 멥쌀가루에 구연산을 처리하여 구연산 처리 에스테르화 멥쌀가루를 제조하고, 이를 첨가한 요구르트의 이화학적 및 유변학적 특성을 평가하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 멥쌀가루는 농심(Nongshim Co., Seoul, Korea)에서 구매하여 사용하였으며, 요구르트 제조에 사용한 우유는 서울우유(Seoul Dairy Co., Seoul, Korea)로부터 구매하였다.

구연산 처리 에스테르화 멥쌀가루의 제조

구연산 처리 에스테르화 멥쌀가루(esterified rice flour with citric acid, ERCA)는 Klaushofer 등(1978)의 방법을 일부 변형하여 제조하였다. 멥쌀가루 고형분 대비 30%에 해당하는 구연산을 증류수 30 mL에 용해시킨 후, 10 M NaOH 용액으로 구연산 용액의 pH를 3.5로 조정하고 증류수로 최종 부피를 50 mL로 맞추었다. 앞서 만든 구연산 용액을 멥쌀가루에 넣고 16시간 동안 상온에서 교반하였다. 이후 60°C에서 수분함량이 5~10% 될 때까지 4시간 건조하고 분쇄하여 140°C에서 4시간 동안 반응시켰다. 시료 내에 반응하지 않은 구연산을 제거하기 위해 원심분리기(Combi 508, Hanil Scientific Inc., Gimpo, Korea)를 이용하여 3,500 rpm에서 15분 동안 3회 반복하여 증류수로 수세하였다. 침전물은 원심분리 후 45°C에서 건조하고 150 µm의 표준체망에 통과시켜 ERCA를 얻었다.

구연산 처리 에스테르화 멥쌀가루를 첨가한 요구르트의 제조

ERCA를 첨가한 요구르트는 Yeung 등(2019)의 방법을 변형하여 제조하였다. 우유 100 mL에 탈지분유(Seoul Dairy Co.) 3.7 g과 펙틴(Jupiter International, Seoul, Korea) 0.2 g을 첨가하여 1,500 rpm에서 10분간 균질화한 다음, 90°C의 항온자력교반기(PS-1000, EYELA, Tokyo, Japan)에서 10분간 교반하였다. 교반한 혼합물을 43°C로 식힌 후 *Lactobacillus delbrueckii* subsp. *bulgaricus*와 *Streptococcus thermophilus*가 혼합된 요구르트 종균(Sacco Srl, Milan, Italy) 0.001 g을 첨가하고 43°C의 incubator에서 발효하였다. 요구르트의 pH 수치가 4.5가 되면 4°C에서 24시간 안정화시켜 일반 요구르트(normal yogurt)를 제조하였다. 일반 요구르트의 배합비 중 탈지분유 0.1, 0.2 g을 동량의 ERCA로 각각 대체하여 ERCA 요구르트를 제조하였다(Table 1).

이수현상, 유산균 수 및 pH 측정

일반 요구르트와 ERCA(0.1%, 0.2%, w/v)를 첨가한 요구르트의 이수현상은 다음과 같은 방법으로 평가하였다. 무게를 알고 있는 test tube에 요구르트 5 g을 옮겨 담은 후, 3,500 rpm에서 15분간 원심분리하여 얻어진 상층액의 무

Table 1. Formula of yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA)

Ingredients (g)	Normal yogurt	ERCA-0.1 yogurt ¹⁾	ERCA-0.2 yogurt
Milk	100	100	100
Skim milk	3.7	3.6	3.5
ERCA	—	0.1	0.2
Pectin	0.2	0.2	0.2
Commercial starter culture	0.001	0.001	0.001

¹⁾ERCA-0.1 yogurt, normal yogurt replaced with 0.1% ERCA; ERCA-0.2 yogurt, normal yogurt replaced with 0.2% ERCA.

계를 측정하였다. 유산균 수는 Yeung 등(2019)의 방법을 변형하여 측정하였으며, 요구르트 100 μ L를 MRS medium agar 배지에 평판 도말한 다음 37°C에서 24시간 배양시킨 후 형성된 콜로니 수를 계수하였다. pH 측정은 pH meter (Lab 850, Schott Instruments, Mainz, Germany)를 이용하였다.

정상유동 특성

요구르트의 정상유동 특성은 25°C로 설정된 rheometer (MCR-102, Anton Paar, Graz, Austria)의 cone-plate system(직경: 5 cm, 간격: 500 μ m)을 이용하여 측정하였다. 계량스푼을 이용하여 1.25 mL의 요구르트를 rheometer plate에 올린 다음 0.1~1,000 s^{-1} 의 전단속도($\dot{\gamma}$) 범위에서 전단응력(σ) 데이터를 얻었다. 시료의 정상유동 특성은 아래와 같은 power law 모델식(1)과 Casson 모델식(2)에 적용하여 구하였다.

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

$$\sigma^{0.5} = K_{oc} + K_c \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2)$$

여기서 σ 는 전단응력(Pa), $\dot{\gamma}$ 는 전단속도(s^{-1}), K는 점조도 지수(consistency index, $Pa \cdot s^n$), n 은 유동성 지수(flow behavior index), $(K_c)^2$ 은 Casson 플라스틱 점성(Casson plastic viscosity), $(K_o)^2$ 은 Casson 항복응력(Casson yield stress, σ_o)을 나타낸다. Power law 모델식에 의하여 얻어진 유동성 지수(n)와 점조도 지수(K)로부터 전단속도 100 s^{-1} 에서의 겔보기 점도(apparent viscosity, $\eta_{a,100}$)를 계산하였다. 정상유동 특성에서 항복응력을 구하기 위해 Casson 모델식을 사용하였으며 모델식에 의해 Casson 항복응력을 계산하였다.

동적 점탄 특성

요구르트의 동적 점탄 특성을 측정하기 위해 rheometer (MCR-102, Anton Paar)의 cone-plate system(직경: 5 cm, 간격: 500 μ m)을 사용하였다. 실험에 앞서 선형 점탄성 영역(linear viscoelasticity region)을 결정하기 위해 각 진동수(angular frequency)를 6.28 rad/s로 고정하고 0.01~10% strain 범위 내에서 % strain sweep을 수행하였으며 여기서 2%의 strain이 결정되었다. 선형 점탄성 영역은 저장 탄성률(storage modulus, G')과 손실 탄성률(loss modulus, G'') 수치가 진폭에 상관없이 일정한 부분을 의미한다.

소진폭 진동 시험(small amplitude oscillatory shear, SAOS)은 0.628~62.8 rad/s의 각 진동수 범위에서 수행하였으며, G' , G'' , 복소 점도(complex viscosity, η^*) 및 $\tan \delta(G''/G')$ 를 측정하였다.

가열 및 냉각 중 요구르트의 G' 과 G'' 의 변화는 각 진동수 6.28 rad/s에서 측정되었다. 가열 시의 G' 과 G'' 의 변화를 측정하기 위해서 rheometer plate의 온도를 4°C에서 95°C까지 5°C/min의 속도로 증가시켰으며, 95°C로 온도가 상승

한 rheometer plate를 4°C까지 5°C/min 속도로 감소시켜 냉각 시의 G' 과 G'' 을 측정하였다.

요구르트의 시간 의존성 측정은 4°C로 설정된 rheometer plate를 이용하여 각 진동수 6.28 rad/s에서 1시간 동안 G' 및 G'' 의 변화를 측정하였다.

통계분석

모든 통계분석에는 SAS 9.4(SAS Institute, Cary, NC, USA)를 이용하였다. 시료 간의 유의적 차이가 있는지 알아보기 위해 분산분석(analysis of variance, ANOVA)과 Fisher's Least Significant Difference를 수행하였다.

결과 및 고찰

이수현상, 유산균 수 및 pH

구연산 처리 에스테르화 멍쌀가루를 첨가한 요구르트를 15일간 4°C에서 저장한 후 이수현상을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 이수현상은 단백질 겔의 수축으로 인한 유청의 분리를 의미하며(Lucey 등, 1998), 이수현상이 높을수록 요구르트로부터 분리되는 수분의 양이 많기 때문에 소비자 기호도에 부정적인 영향을 미칠 수 있어 이수현상은 요구르트의 품질 특성 평가에서 중요한 요인이다(Kim 등, 2020). 본 연구에서 0.2% ERCA를 첨가한 요구르트의 이수현상은 37.27%를 나타냈으며, 일반 요구르트(47.67%)와 0.1% ERCA를 첨가한 요구르트(46.53%)보다 유의적으로 낮은 이수현상을 나타내었다. 요구르트의 탈지분유를 전분으로 대체하면 요구르트에 첨가한 전분 과립이 수분을 흡수하기 때문에 이수현상이 감소하며 유제품의 품질 향상에 도움을 줄 수 있다고 보고된다(Ares 등, 2007). Lobato-Calleros 등(2014)의 연구 결과에 따르면 일반 요구르트의 탈지분유 일부를 에스테르화(가교화)된 찰옥수수 전분(waxy maize starch)으로 대체한 요구르트의 이수현상은 일반 요구르트보다 유의적으로 감소하였으며, 이는 요구르트 내의 전분이 수분을 보유하기 때문이라고 보고하였다. 따라서 0.2% ERCA를 요구르트에 첨가하는 것은 저장 기간에 요구르트의 이수현상을 감소시킬 수 있으며 요구르트의 품질 특성을 향상시킬 수 있는 방법임을 알 수 있었다.

Table 2. Change in syneresis, lactic acid bacteria counts, and pH of yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) stored at 4°C for 15 days

Samples ¹⁾	Syneresis (%)	Lactic acid bacteria counts (log CFU/mL)	pH
Normal yogurt	47.67±1.27 ^{a2)}	7.79±0.01 ^c	4.49±0.00 ^a
ERCA-0.1 yogurt	46.53±0.46 ^a	8.11±0.02 ^b	4.46±0.00 ^b
ERCA-0.2 yogurt	37.27±1.60 ^b	8.27±0.01 ^a	4.45±0.00 ^b

¹⁾ERCA-0.1 yogurt, normal yogurt replaced with 0.1% ERCA; ERCA-0.2 yogurt, normal yogurt replaced with 0.2% ERCA.

²⁾Values with different letters within the same column differ significantly ($P < 0.05$).

ERCA를 첨가한 요구르트의 유산균 수를 측정한 결과는 Table 2에 나타내었다. 제조 후 15일간 4°C에서 냉장 저장된 모든 요구르트의 유산균 수는 7.79~8.27 log CFU/mL로 측정되었으며, 식품공전 상에 규정된 발효유의 유산균 수 규격인 7 log CFU/mL 이상이기 때문에 제조규격에 적합한 것으로 확인되었다. 또한, ERCA 첨가 농도가 증가함에 따라 요구르트 내의 유산균 수도 유의적으로 증가하였다. Kim 등(2017a)의 연구에서는 쌀 전분에 구연산 처리를 하였을 때 전분의 hydroxyl group과 구연산의 carboxyl group 간의 에스테르 결합이 형성되며, 새롭게 형성된 결합이 체내 소화 효소에 의한 분해를 방해하여 저항전분 함량이 증가하는 것을 확인하였다. 저항전분은 장내에서 소화되지 않고 프로바이오틱스(probiotics)의 먹이 역할을 하고식이섬유 소재로 활용될 수 있다고 보고되었다(Rashid 등, 2020). Barczynska 등(2010)의 연구에서는 구연산 처리를 통해 저항전분 함량이 증진된 옥수수 전분에서 *Lactobacillus casei*와 *Lactobacillus rhamnosus*의 발효능이 미처리 옥수수 전분에서보다 높은 것을 확인하였다. 따라서 구연산 처리를 통한 화학적 구조 변형은 ERCA 내의 저항전분 함량을 증가시킬 수 있으며, 증가한 저항전분 함량으로 인해 ERCA의 첨가 농도가 증가함에 따라 요구르트 내의 유산균 수가 증가하였다고 사료된다.

ERCA 첨가 요구르트의 pH 측정 결과, 일반 요구르트의 pH는 4.49이며 ERCA 첨가 요구르트(0.1, 0.2%)의 pH는 각각 4.46, 4.45로 나타났다(Table 2). Rasic과 Kurmann (1978)의 연구에 따르면 요구르트의 pH가 4.0~4.6 범위에 속할 때 외관, 조직, 풍미 등의 문제가 없는 우수한 품질의 요구르트로 간주한다고 보고하였다. 본 연구에서 일반 요구르트와 비교하여 ERCA를 첨가한 요구르트의 pH는 유의적으로 감소하는 경향을 보였다. 하지만 일반 요구르트와 ERCA 첨가 요구르트의 pH 값의 차이가 매우 미미하여 제품 간 pH는 거의 차이가 없는 것으로 사료된다.

정상유동 특성

요구르트의 정상유동 특성을 측정한 결과는 Fig. 1과 같으며, Table 3은 power law 모델식과 Casson 모델식으로부터 얻어진 유동성 지수(n), 점조도 지수(K), 겔보기 점도($\eta_{a,100}$)와 Casson 항복응력(σ_c) 수치를 나타낸다. 요구르트의 n 수치는 모두 1.0보다 낮은 0.22~0.39의 범위를 나타내고 있어 명백한 shear-thinning(pseudoplastic) 거동을 나타

Fig. 1. Shear stress vs shear rate for yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) stored at 4°C for 15 days. ○, normal yogurt; ◇, normal yogurt replaced with 0.1% ERCA (ERCA-0.1 yogurt); △, normal yogurt replaced with 0.2% ERCA (ERCA-0.2 yogurt).

냄을 알 수 있었다(Agyemang 등, 2020). Morris(1989)에 의하면 이와 같은 거동은 엉켜있는 고분자의 그물구조가 전단하는 동안 파괴되기 때문에 나타나는 현상이며, 전단속도가 증가함에 따라 분자 간 그물의 파괴속도가 분자의 재형성 속도보다 크기 때문에 나타나는 거동이라 할 수 있다. ERCA 첨가 요구르트의 유동성 지수(0.22~0.23)는 일반 요구르트(0.39)보다 작기 때문에 더욱 강한 shear-thinning 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다(Seo 등, 2018). 반대로 ERCA 첨가 농도가 증가함에 따라 요구르트의 점조도 지수, 겔보기 점도와 Casson 항복응력 수치는 유의적으로 증가하였다. Lobato-Calleros 등(2014)의 연구에서는 일반 요구르트의 탈지분유를 화학적으로 구조 변형한 옥수수 전분으로 대체하여 정상유동 특성을 평가하였으며, 구조 변형 전분을 첨가한 요구르트의 겔보기 점도가 일반 요구르트보다 높은 것을 확인하였다. Considine 등(2011)에 따르면 전분 첨가 요구르트의 겔보기 점도 증가는 요구르트 제조 시 pH 감소와 온도 증가에 의해 단백질이 gel network를 형성하고, 팽윤된 전분이 단백질 gel network 내부로 침투하여 전분과 단백질 간에 새로운 수소결합을 가진 상호 침투 중합체 네트워크(interpenetrating polymer network)를 형성하기 때

Table 3. Steady shear rheological properties of yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) stored at 4°C for 15 days

Samples ¹⁾	Flow behavior index n (-)	Consistency index K (Pa·s ⁿ)	Apparent viscosity $\eta_{a,100}$ (Pa·s)	Casson yield stress σ_c (Pa)
Normal yogurt	0.39±0.01 ^{a2)}	7.82±0.50 ^c	1.91±0.07 ^c	11.92±0.32 ^c
ERCA-0.1 yogurt	0.23±0.03 ^b	18.49±0.32 ^b	3.16±0.31 ^b	26.03±1.16 ^b
ERCA-0.2 yogurt	0.22±0.01 ^b	22.08±0.14 ^a	3.74±0.12 ^a	31.30±1.08 ^a

¹⁾ERCA-0.1 yogurt, normal yogurt replaced with 0.1% ERCA; ERCA-0.2 yogurt, normal yogurt replaced with 0.2% ERCA.

²⁾Values with different letters within the same column differ significantly ($P<0.05$).

Fig. 2. Log storage modulus (G'), log loss modulus (G''), and log complex viscosity (η^*) vs log frequency (ω) for yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) stored at 4°C for 15 days. $\circ$, normal yogurt; $\diamond$, normal yogurt replaced with 0.1% ERCA (ERCA-0.1 yogurt); $\triangle$, normal yogurt replaced with 0.2% ERCA (ERCA-0.2 yogurt).

문이다. 또한, 새롭게 생성된 상호 침투 중합체 네트워크는 요구르트의 구조를 더욱 강한 겔 형태로 유지하는 데 도움이 된다(Yoon과 McCarthy, 2003). 따라서 본 연구에서 ERCA 첨가량이 증가함에 따라 요구르트 내에 더욱 강한 겔 구조가 형성되어 ERCA를 첨가한 요구르트의 점조도 지수, 겔보기 점도 및 Casson 항복응력 수치가 일반 요구르트보다 높은 것으로 사료된다.

동적 점탄 특성

구연산 처리 에스테르화 멥쌀가루를 첨가한 요구르트의 각 진동수(ω) 변화에 따른 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G'')과 복소 점도(η^*) 수치의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 2와 같다. G' 은 시료의 고체 성질 또는 탄성을 나타내며 G'' 은 시료의 액체 성질 또는 점성을 의미한다. 요구르트의 G' , G'' 과 η^* 수치는 관능적 특성과 상관관계가 있다고 보고된다(Nguyen 등, 2017). Khubber 등(2021)의 연구에서는 저메톡실펙틴을 적용한 저지방 요구르트를 제조하여 유변학적 및 관능적 특성을 평가하였으며, 저메톡실펙틴 첨가 요구르트가 일반 요구르트보다 동적 점탄 특성(G' , G'' , η^*)과 관능적 특성('smoothness', 'creaminess', 'overall liking')이 높은 것을 확인하였다. 또한, 요구르트의 G' , G'' 과 η^* 수치는 overall liking과 높은 상관관계(0.84~0.98)를 가진다고 보고하였다.

적용된 각 진동수 범위(0.628~62.8) 내에서 모든 요구르트의 G' , G'' 과 η^* 수치는 요구르트에 첨가하는 ERCA 농도

가 증가함에 따라 증가하였다(Fig. 2). 따라서 ERCA 첨가는 요구르트의 G' 과 G'' 수치를 향상시킬 수 있는 방법임을 알 수 있었다. Cui 등(2014)은 일반 요구르트의 탈지분유 일부를 아세틸화(가교화)를 통해 화학적으로 구조를 변형한 카사바 전분(cassava starch)으로 대체하여 G' 과 G'' 을 측정된 결과, 아세틸화 전분의 첨가 농도가 증가할수록 G' 과 G'' 수치가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 요구르트에 첨가한 아세틸화 전분 과립의 팽윤으로 인해 더 강한 겔 형태의 요구르트가 제조되기 때문이라고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 ERCA 첨가 요구르트의 G' 과 G'' 수치의 증가는 팽윤된 ERCA가 요구르트 내에 강한 겔 구조를 형성하기 때문이라고 사료된다. η^* 수치는 각 진동수가 증가함에 따라 감소하였으며, 일반 요구르트보다 ERCA 첨가 요구르트의 수치가 높았다. 따라서 본 연구에 사용된 모든 요구르트는 shear-thinning 거동을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 이러한 결과는 요구르트의 정상유동 특성 분석 결과와 일치하였다.

6.28 rad/s에서 요구르트의 G' , G'' , η^* 와 $\tan \delta$ 를 측정된 결과는 Table 4와 같다. 시료의 G'' 에 대한 G' 의 비율인 $\tan \delta$ 수치를 확인한 결과, 모든 요구르트의 $\tan \delta$ 수치(0.28~0.35)는 1보다 작았다. $\tan \delta$ 수치가 1보다 작으면 탄성적 성질이 크고 1보다 크면 점성적 성질이 크다는 것을 의미한다(Choi와 Yoo, 2009). 따라서 본 연구에서 사용된 모든 요구르트는 점성적 성질보다 탄성적 성질이 더욱 우세함을 알 수 있었다.

Table 4. Storage modulus (G'), loss modulus (G''), complex viscosity (η^*), and $\tan \delta$ at 6.28 rad/s of yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) stored at 4°C for 15 days

Samples ¹⁾	Storage modulus G' (Pa)	Loss modulus G'' (Pa)	Complex viscosity η^* (Pa·s)	$\tan \delta$
Normal yogurt	38.77±0.10 ^{c2)}	13.69±0.08 ^c	6.55±0.05 ^c	0.35±0.00 ^a
ERCA-0.1 yogurt	348.43±0.23 ^b	90.53±0.15 ^b	57.32±0.03 ^b	0.26±0.01 ^b
ERCA-0.2 yogurt	489.88±0.27 ^a	139.65±0.13 ^a	81.15±0.04 ^a	0.28±0.00 ^b

¹⁾ERCA-0.1 yogurt, normal yogurt replaced with 0.1% ERCA; ERCA-0.2 yogurt, normal yogurt replaced with 0.2% ERCA.

²⁾Values with different letters within the same column differ significantly ($P<0.05$).

Table 5. Slopes (n' and n'') and intercepts (K' and K'') of log [storage modulus (G') and loss modulus (G'')] versus log frequency (ω) data of yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) stored at 4°C for 15 days

Samples ¹⁾	G'			G''		
	n'	K'	R^2	n''	K''	R^2
Normal yogurt	$0.17 \pm 0.04^{a2)}$	1.45 ± 0.05^c	0.99	0.21 ± 0.01^a	0.97 ± 0.02^c	0.97
ERCA-0.1 yogurt	0.14 ± 0.01^b	2.43 ± 0.02^b	0.99	0.14 ± 0.02^b	1.85 ± 0.01^b	0.97
ERCA-0.2 yogurt	0.12 ± 0.02^b	2.59 ± 0.02^a	0.99	0.13 ± 0.01^b	2.04 ± 0.01^a	0.98

¹⁾ERCA-0.1 yogurt, normal yogurt replaced with 0.1% ERCA; ERCA-0.2 yogurt, normal yogurt replaced with 0.2% ERCA.

²⁾Values with different letters within the same column differ significantly ($P < 0.05$).

Table 5는 log (G' , G'')에 대한 log ω 관계식들(식 3, 4)로부터 선형회귀에 적용하여 얻어진 G' 과 G'' 의 기울기(n' , n''), 절편(K' , K'') 및 결정계수(R^2)를 보여주고 있다.

$$G' = K'(\omega)^{n'} \quad (3)$$

$$G'' = K''(\omega)^{n''} \quad (4)$$

Choi 등(2002)에 따르면 선형회귀식의 기울기(n' , n'')가 거의 '0'에 근접한 낮은 수치는 강한 겔과 같은 거동을 나타낸다고 보고하였다. 본 연구에 사용된 모든 요구르트는 n' (0.12~0.17)과 n'' (0.13~0.21) 수치가 0에 가까운 낮은 수치를 나타내기 때문에 강한 겔과 같은 거동을 나타내고 있음을 알 수 있었다. K' 과 K'' 수치는 ERCA의 첨가 농도에 따라

Fig. 3. Temperature dependence of storage modulus (G' : ○ and ●) and loss modulus (G'' : △ and ▲) for yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) during heating from 4 to 95°C and subsequent cooling from 95 to 4°C at a rate of 5°C/min. (a) normal yogurt, (b) normal yogurt replaced with 0.1% ERCA (ERCA-0.1 yogurt), (c) normal yogurt replaced with 0.2% ERCA (ERCA-0.2 yogurt).

Fig. 4. Time dependence of storage modulus (G') and loss modulus (G'') for yogurt replaced with different concentrations of esterified rice flour with citric acid (ERCA) at 4°C during 1 h. (● and ○) normal yogurt, (◆ and ◇) normal yogurt replaced with 0.1% ERCA (ERCA-0.1 yogurt), (▲ and △) normal yogurt replaced with 0.2% ERCA (ERCA-0.2 yogurt). Full symbol represented G' and open symbol represented G'' .

유의적으로 증가하였으며, 요구르트에 ERCA를 첨가하는 것은 점성 및 탄성을 증가시킬 수 있음을 나타낸다(Yeung 등, 2019). 모든 식의 결정계수(R^2)는 0.97~0.99의 수치를 보여 높은 직선 관계임을 알 수 있었다.

가열 및 냉각 중 ERCA 첨가 요구르트의 G' 과 G'' 의 변화는 Fig. 3과 같다. 요구르트를 4°C에서 95°C로 가열시켰을 때 모든 시료의 G' 과 G'' 수치는 감소하였다. 반대로 모든 요구르트를 95°C에서 4°C로 냉각시켰을 때는 G' 과 G'' 수치가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 냉각 과정을 통해 요구르트 내의 분자 간 결합이 강해지기 때문이다(He-sarinejad 등, 2014). 가열 및 냉각 중 ERCA 첨가 농도가 증가함에 따라 요구르트의 G' 과 G'' 수치도 증가하였기 때문에 ERCA 첨가는 요구르트의 점성 및 탄성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

ERCA를 첨가한 요구르트의 시간 의존성 시험을 측정한 결과, 4°C에서 모든 요구르트의 G' 과 G'' 수치는 1시간 동안 일정하게 유지되었다(Fig. 4). 또한, 측정한 시간 범위 내에서 G' 수치가 G'' 수치보다 높았으며, ERCA 첨가 농도가 증가함에 따라 G' 과 G'' 수치도 증가하였다. 따라서 모든 요구르트는 액체 성질보다 고체 성질이 우세하며, ERCA 첨가 농도가 증가함에 따라 요구르트의 동적 점탄 특성이 증가함을 알 수 있었다.

요 약

본 연구에서는 구연산 처리 에스테르화 멥쌀가루(esterified rice flour with citric acid, ERCA)를 첨가한 요구르트의 이화학적 및 유변학적 특성을 평가하였다. 일반 요구르트와 비교하여 0.2% ERCA를 첨가한 요구르트의 이수현상은 감소하였으며, 이를 통해 ERCA의 첨가는 요구르트 내 수분의 분리를 억제하여 요구르트의 품질을 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, ERCA를 요구르트에 첨가하는 것은 제품 내의 유산균 수 증가에도 영향을 미쳤다. 요구르트의 정상유동 특성을 측정한 결과, power law 모델식에 적용하

여 얻은 점조도 지수와 겔보기 점도 수치는 ERCA 첨가 농도가 증가함에 따라 유의적으로 증가하였고, 모든 요구르트의 유동성 지수는 1.0보다 낮은 범위에 있어 shear-thinning 유체 특성이 있음을 알 수 있었다. 요구르트의 소진폭 진동 시험에서 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률(G'')은 각 진동수가 증가함에 따라 유의적으로 증가하였고, G' 수치가 G'' 수치보다 뚜렷하게 높아 점성적 성질보다 탄성적 성질이 우세한 것을 알 수 있었다. 가열 및 냉각 시 ERCA 첨가 농도가 증가함에 따라 요구르트의 G' 과 G'' 수치도 증가하였기 때문에 ERCA 첨가는 요구르트의 점성 및 탄성을 향상시킬 수 있는 방법임을 확인하였다. 따라서 ERCA는 요구르트의 유산균 수, 정상유동 특성과 동적 점탄 특성을 향상시킬 수 있는 소재로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ013471 032020)의 지원에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

- Agyemang PN, Akonor PT, Tortoe C, Johnsona PNT, Manu-Aduening J. Effect of the use of starches of three new Ghanaian cassava varieties as a thickener on the physicochemical, rheological and sensory properties of yoghurt. *Scientific African*. 2020. 9:e00521. <http://doi.org/10.1016/j.sciaf.2020.e00521>
- Amagliani L, O'Regan J, Kelly AL, O'Mahony JA. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. *J Cereal Sci*. 2016. 70:291-300.
- Ares G, Gonçálvez D, Perez C, Reolon G, Segura N, Lema P, et al. Influence of gelatin and starch on the instrumental and sensory texture of stirred yogurt. *Int J Dairy Technol*. 2007. 60:263-269.
- Barczynska R, Jochym K, Slizewska K, Kapusniak J, Libudzisz Z. The effect of citric acid-modified enzyme-resistant dextrin on growth and metabolism of selected strains of probiotic and other intestinal bacteria. *J Funct Foods*. 2010. 2:126-133.
- Chen SH, Li XF, Shih PT, Pai SM. Preparation of thermally stable and digestive enzyme resistant flour directly from Japonica

- broken rice by combination of steam infusion, enzymatic de-branching and heat moisture treatment. *Food Hydrocolloids*. 2020. 108:106022. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106022>
- Choi HM, Yoo B. Steady and dynamic shear rheology of sweet potato starch-xanthan gum mixtures. *Food Chem*. 2009. 116: 628-643.
- Choi YH, Lim ST, Yoo B. Dynamic rheological properties of gelatin. *Korean J Food Sci Technol*. 2002. 34:830-834.
- Choi YM, Oh SH, Yu KW, Shin KS, Ra KS, Park CS, et al. Physiological characteristics of resistant starch (HI-MAIZE DIET) fortified with other dietary fiber components. *J Korean Soc Food Sci Nutr*. 2005. 34:351-355.
- Considine T, Noisuwana A, Hemar Y, Wilkinson B, Bronlund J, Kasapis S. Rheological investigations of the interactions between starch and milk proteins in model dairy systems: a review. *Food Hydrocolloids*. 2011. 25:2008-2017.
- Cui B, Lu YM, Tan CP, Wang GQ, Li GH. Effect of cross-linked acetylated starch content on the structure and stability of set yoghurt. *Food Hydrocolloids*. 2014. 35:576-582.
- Dupuis JH, Liu Q, Yada RY. Methodologies for increasing the resistant starch content of food starches: A review. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2014. 13:1219-1234.
- Eerlingen RC, Delcour JA. Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *J Cereal Sci*. 1995. 22:129-138.
- Englyst HN, Kingman SM, Cummings JH. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. *Eur J Clin Nutr*. 1992. 2:33-50.
- Giuberti G, Marti A, Fortunati P, Gallo A. Gluten free rice cookies with resistant starch ingredients from modified waxy rice starches: nutritional aspects and textural characteristics. *J Cereal Sci*. 2017. 76:157-164.
- Hesarinejad MA, Koocheki A, Razavi SMA. Dynamic rheological properties of *Lepidium perfoliatum* seed gum: effect of concentration, temperature and heating/cooling rate. *Food Hydrocolloids*. 2014. 35:583-589.
- Hoover R, Zhou Y. In vitro and in vivo hydrolysis of legume starches by α -amylase and resistant starch formation in legumes—a review. *Carbohydr Polym*. 2003. 54:401-417.
- Khubber S, Chaturvedi K, Thakur N, Sharma N, Yadav SK. Low-methoxyl pectin stabilizes low-fat set yoghurt and improves their physicochemical properties, rheology, microstructure and sensory liking. *Food Hydrocolloids*. 2021. 111:106240. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.106240>
- Kim DS, Oh H, Kim SY, Lee P, Kim YS. Quality characteristics and antioxidant activity of fermented milk added with cacao nibs powder. *Culi Sci & Hos Res*. 2020. 26:55-65.
- Kim JY, Lee YK, Chang YH. Structure and digestibility properties of resistant rice starch cross-linked with citric acid. *Int J Food Prop*. 2017a. 20:2166-2177.
- Kim MH, Kim JO, Shin MS. Effects of resistant starches on the characteristics of sponge cakes. *J Korean Soc Food Sci Nutr*. 2001. 30:623-629.
- Kim MJ, Oh SG, Chung HJ. Impact of heat-moisture treatment applied to brown rice flour on the quality and digestibility characteristics of Korean rice cake. *Food Sci Biotechnol*. 2017b. 26:1579-1586.
- Klaushofer H, Berghofer E, Steyrer W. Strength citrate—production and application-technical properties. *Starch*. 1978. 30: 47-51.
- Korea Rural Economic Institute. 2019 [cited 2019 Oct 28]. Available from: <http://www.krei.re.kr/krei/selectBbsNttView.do?key=103&bbsNo=25&nttNo=130028&searchCtgr=&searchCnd=all&searchKwd=&pageIndex=1&integrDeptCode=>
- Lee SY, Lee KY, Lee HG. Effect of different pH conditions on the in vitro digestibility and physicochemical properties of citric acid-treated potato starch. *Int J Biol Macromol*. 2018. 107:1235-1241.
- Lee WJ, Lucey JA. Formation and physical properties of yogurt. *Asian-Aust J Anim Sci*. 2010. 23:1127-1136.
- Lee Y, Chang YH. Influence of guar gum addition on physicochemical, microbial, rheological and sensory properties of stirred yoghurt. *Int J Dairy Technol*. 2016. 69:356-363.
- Lee YJ, Kim SI, Han YS. Antioxidant activity and quality characteristics of yogurt added yuza (*Citrus junos* Sieb ex Tanaka) extract. *Korean J Food Nutr*. 2008. 21:135-142.
- Lobato-Calleros C, Ramirez-Santiago C, Vernon-Carter EJ, Alvarez-Ramirez J. Impact of native and chemically modified starches addition as fat replacers in the viscoelasticity of reduced-fat stirred yogurt. *J Food Eng*. 2014. 131:110-115.
- Lucey JA, Murno PA, Singh H. Whey separation in acid skim milk gels made with glucono- δ -lactone: effects of heat treatment and gelation temperature. *J Texture Stud*. 1998. 29:413-426.
- Morris ER. Polysaccharide solution properties: origin, rheological characterization and implications for food systems. In: Millane RP, BeMiller JN, Chandrasekaran R, editors. *Frontiers in Carbohydrate Research-1: Food Applications*. Elsevier Applied Science Pub, New York, NY, USA. 1989. p 132-163.
- Nguyen PTM, Kravchuk O, Bhandari B, Prakash S. Effect of different hydrocolloids on texture, rheology, tribology and sensory perception of texture and mouthfeel of low-fat pot-set yoghurt. *Food Hydrocolloids*. 2017. 72:90-104.
- Noh YH, Jang AS, Pyo YH. Quality characteristics and antioxidant capacities of Korean commercial yogurt. *Korean J Food Sci Technol*. 2020. 52:113-118.
- Olsson E, Menzel C, Johansson C, Andersson R, Koch K, Jarnstrom L. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. *Carbohydr Polym*. 2013. 98:1505-1513.
- Rashid RSA, Mohamed AND, Achudan SN, Mittis P. Physicochemical properties of resistant starch type III from sago starch at different palm stages. *Mater Today: Proc*. 2020. 31:150-154.
- Rasic JL, Kurmann JA. Yogurt: scientific grounds, technology manufacture and preparations. Technical Dairy Publishing House, Copenhagen, Denmark. 1978. p 466.
- Seo SY, Kang YR, Lee YK, Lee JH, Chang YH. Physicochemical, molecular, emulsifying and rheological characterizations of sage (*Salvia splendens*) seed gum. *Int J Biol Macromol*. 2018. 115:1174-1182.
- Thiranusornkij L, Thamnarathip P, Chandrachai A, Kuakpetoon D, Adisakwattana S. Comparative studies on physicochemical properties, starch hydrolysis, predicted glycemic index of Hom Mali rice and Riceberry rice flour and their applications in bread. *Food Chem*. 2019. 283:224-231.
- Yeung YK, Lee YK, Chang YH. Physicochemical, microbial, and rheological properties of yogurt substituted with pectic polysaccharide extracted from *Ulmus davidiana*. *J Food Process Preserv*. 2019. 43:e13907. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13907>
- Yoon WB, McCarthy KL. Flow behavior of processed cheese melts. *J Food Process Eng*. 2003. 26:559-576.