

쌀전분 희석 호화액의 유동학적 특성

김영숙 · 김주봉 · 이신영¹ · 변유량

연세대학교 식품공학과

Rheological Properties of Gelatinized Dilute Rice Starch Solutions

Young Sug Kim, Ju Bong Kim, Shin Young Lee and Yu Ryang Pyun

Department of Food Engineering, Yonsei University

Abstract

Rheological properties of waxy and non-waxy rice starch solutions were evaluated with a narrow gap rotational and Cannon Fenske viscometers. The gelatinized rice starch solutions containing 0.2-1.0% starch displayed pseudoplastic flow behavior. At higher starch level, degree of pseudoplasticity of waxy rice starch solutions increased, while that of non-waxy rice did not changed apparently. The consistency coefficient (K) of non-waxy rice starch solutions increased with increasing gelatinization temperature, but waxy rice starch solutions remained constant, and in alkaline aqueous solutions both of them showed increasing K values. The value of K increased exponentially with an increase in concentration. The effect of the temperature on the viscosity of the solutions followed Arrhenius' type equation, and the activation energies were in the range of 3.675-3.775 kcal/g-mol that were near to that of pure water. The changes of reduced viscosity with concentration were followed Huggin's equation and the values of intrinsic viscosity and interaction coefficient were 0.78-1.59 dl/g and 0.67-2.75, respectively.

서 론

전분 호화액은 분자량이 다른 아밀로오스 및 아밀로펙틴의 단분자나 이들의 응집체, 그 응집체가 2차적으로 집합한 집합체, 또는 전분입자 등으로 구성된 복잡한 수용액계로서, 전분의 농도에 따라 계의 상태가 달라진다.⁽¹⁻³⁾

즉 희석호화액(thin paste)에서는 팽창된 입자들이 액으로 둘러싸여 자유롭게 움직이면서 분산되어 있는 상태로 그 점도는 분산액의 흐름에 의해서 나타나는 반면, 고농도의 호화액(thick paste)에서는 액으로 둘러싸여 있는 대신 팽창된 입자들이 서로 붙어 있는 겔상태이므로 이 경우는 겔입자들 자체의 흐름에 의해 점도가 나타난다.⁽⁴⁾

이와 같이 복잡한 전분호화액의 유동거동에 대한 기초적인 지식을 위하여서는 호화전분 희석액의 점성특성

을 분석하는 정량적인 연구가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 상압가열과 가압가열 및 알칼리호화한 멍쌀 및 찰쌀 전분의 희석호화액에 대해 점성거동을 측정하여 아밀로오스함량에 따른 유동특성의 차이점을 분자적 측면에서 고찰하고자 하였고 고유점도(intrinsic viscosity) 값으로부터 전분입자와 입자사이, 또는 용매와 입자사이의 관계를 비교 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

전분 제조용 시료는 멍쌀로는 Japonica 계통의 아끼바리를 찰쌀로는 시중에서 판매되고 있는 일반 찰쌀과 통일 찰쌀을 사용하였다.

전분의 추출

전분은 Yamamoto의 알칼리 침지법⁽⁵⁾을 다소 수정하

¹ 강원대학교 발효공학과

여 조제하였다. 즉 쌀가루에 3 배 가량의 0.2% NaOH 용액을 가하여 Waring Blendor로 5 분간 혼합한 후, 100 mesh 체로 걸러 잔사와 거품을 제거한 다음 4 ℃에서 하룻밤 방치한 후 상등액을 버리고 새로운 0.2% NaOH 용액을 넣어줌으로써 단백질을 용출시키는 일을 매일 1 회씩 반복하여 상등액이 Biuret반응이 없어질 때까지 계속한 다음 페놀프탈레인에 대하여 알칼리 반응이 없어질 때까지 증류수로 계속 세척하였다.

정제된 전분은 2일간 실온에서 건조하고 100 mesh로 분쇄하여 시료로 사용하였다.

전분 호화액의 流動특성 측정

쌀전분에 증류수를 가하여 0.2~1.0%의 현탁액을 만들어 10분간 교반시킨 다음, 常壓가열에서는 87℃ 물중탕에서 교반하면서 50분간 가열하였고, 加壓가열에서는 15psig, (121.1℃)의 살균솥에서 15분 가열한 후 얼음물 중에서 3분 이내에 25℃로 냉각시켰으며 알칼리 호화⁽⁶⁾ 경우는 쌀전분에 증류수를 가하여 10분간 교반시킨 다음 같은 양의 2N-NaOH 용액을 가하여 전체 1N-NaOH에 대한 0.2~1.0% 농도로 상온에서 50분간 교반시켰다.

조제된 전분호화액을 점도계의 시료용기에 담아 25℃ 온도를 유지하면서 회전속도 0.6~60 rpm이 되도록 조절하고 각 회전속도에서 평형에 도달한 후의 회전우력을 측정하였다. 온도 의존성을 조사하기 위해서는 0.8% 시료를 조제하여 25~70℃ 범위에서 소정의 온도로 유지하면서 12 rpm에서 각각 측정하였다.

본 실험에서 사용한 점도계는 Brookfield model LVT이며, 안쪽 실린더의 지름이 2.5cm, 바깥쪽 실린더의 지름 2.75cm, 길이 9.03cm, 시료 용량 22ml인 UL-adaptor를 연결하여 사용하였다.

전분 호화액의 고유점도 측정

각각의 쌀전분에 대해 0.02~0.12%의 농도로 알의

방법에 따라 호화액을 조제하여 Cannon Fenske 모세관 점도계(No. 50)로 측정하였다.

결과 및 고찰

전분 호화액의 유동 특성

농도 0.2~1.0 w/v%의 각 쌀전분 호화액에 대하여 Brookfield Viscometer로 전단 속도에 대한 전단응력을 측정하고, 이를 대수좌표에 도시한 결과 Fig. 1과 같이 직선 관계를 보였다. 한편 같은 조건에서 일반 찹쌀(I) 및 통일 찹쌀(II)은 가압가열 호화와 알칼리 호화의 경우에 모두 Fig. 1과 같은 유형의 직선을 나타내었으므로 묽은 전분 호화액은 다음식(1)과 같은 지수 법칙 유동 모형에 따른다는 것을 알 수 있었다.

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \dots\dots\dots(1)$$

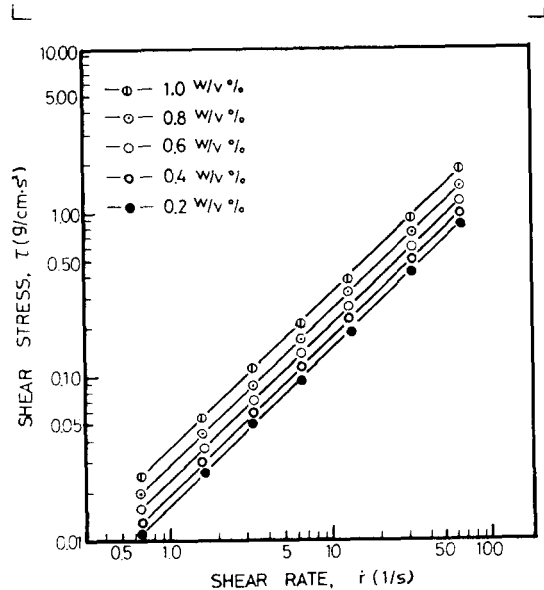


Fig. 1. Shear stress vs. shear rate of non waxy rice starch solutions gelatinized at 87℃

Table 1. Rheological parameters of rice starch solutions gelatinized in water at 87℃

Concn. (w/v%)	Non waxy rice starch		Traditional waxy rice starch		Tongil waxy rice starch	
	n	K	n	K	n	K
0.2	0.974	0.0158	0.921	0.0189	0.939	0.0178
0.4	0.945	0.0183	0.941	0.0246	0.926	0.0238
0.6	0.944	0.0221	0.927	0.0363	0.920	0.0333
0.8	0.944	0.0276	0.907	0.0520	0.900	0.0595
1.0	0.940	0.0350	0.862	0.0936	0.833	0.1103

n : Flow behavior index (—)
K : Consistency coefficient (g/cm·S¹⁻ⁿ)

Table 2. Rheological parameters of rice starch solutions gelatinized in water at 121°C

Concn. (w/v%)	Non waxy rice starch		Traditional waxy rice starch		Tongil waxy rice starch	
	n	K	n	K	n	K
	0.2	0.933	0.0179	0.956	0.0182	0.935
0.4	0.950	0.0204	0.936	0.0242	0.934	0.0244
0.6	0.934	0.0276	0.921	0.0353	0.932	0.0371
0.8	0.923	0.0383	0.910	0.0546	0.916	0.0579
1.0	0.935	0.0502	0.880	0.0907	0.856	0.9046

n : Flow behavior index (-)

K : Consistency coefficient (g/cm · S²⁻ⁿ)

여기서 τ 는 전단응력(shear stress), $\dot{\gamma}$ 는 전단속도(shear rate), K는 점조도 지수(consistency index) 및 n는 유동지수(flow behavior index)이다.

전단속도와 전단응력의 관계로부터 구한 각 시료의 유동지수 n과 점조도 지수 K값은 Table 1, 2 및 3에 나타내었다.

87°C 가열호화의 경우 Table 1에서 알 수 있는 것처럼 n값은 멱셀 전분호화액의 경우 측정 농도 범위에서 약 0.94로 일정한 값을 나타내어 뉴우톤 유체에 가까운 거동을 보였다. 반면 찹쌀 전분호화액의 경우 농도의 증가에 따라 n값은 0.94에서 0.83까지 변하면서 의가소성 경향이 강해졌다. Storey 등⁽⁷⁾에 의하면 아밀로오스와 아밀로펙틴 수용액이 전단응력을 받으면, 느슨한 망상 구조를 형성하고 있는 아밀로오스 분자들은 파괴되어 평행으로 배열되며, 많은 가지를 가지고 있는 아밀로펙틴 분자들은 association link가 파괴되면서 구형의 분자 상태로 존재하게 되어 전단속도가 증가함에 따라 link의 수가 감소되어 위와 같은 의가소성 경향을 보이는 것으로 생각된다.

점조도 지수 K는 찹쌀의 경우 멱셀보다 크며 농도의 증가에 따른 K값의 증가율도 찹쌀의 경우가 훨씬 크

로 전분의 점도는 아밀로오스 보다는 아밀로펙틴이 주로 기여한다고 생각할 수 있으며, Juliano 등⁽⁸⁾의 보고는 이를 뒷받침해 주고 있다. 한편 일반찹쌀과 통일찹쌀 전분 호화액의 유동 특성치는 거의 비슷한 값을 나타내어 두 찹쌀 품종간의 뚜렷한 차이점은 볼 수 없었다.

가압 가열 호화시켰을 경우 Table 2의 결과를 87°C 상압 가열 호화와 비교해보면 찹쌀 경우는 n 및 K값이 거의 변화가 없는 반면, 멱셀의 경우는 상압호화에 비하여 가압 호화하므로써 n값은 거의 변화 없으나 K값이 현저히 증가하는 현상을 보였다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 가열 온도의 영향을 받는 인자는 아밀로펙틴보다 아밀로오스쪽임을 알 수 있다. Lorenz 등⁽⁹⁾의 보고에 의하면 전분을 습열 처리하면 아밀로펙틴에 비하여 아밀로오스의 용해도가 현저히 증가한다고 하였는데, 가압 호화하므로써 아밀로오스의 손실이 많아지면서 분산매의 점도가 증가하고 따라서 멱셀 전분호화액의 점도가 증가하는 것으로 생각된다. 한편 멱셀 전분을 가압 호화시키면 점도가 증가된다는 본 실험의 결과는 일반 가정에서 압력솥으로 멱셀을 취반함으로써 밥이 찰져진다는 현상을 뒷받침해 주는 흥미있는 사실이다.

Table 3. Rheological parameters of rice starch solutions gelatinized in 1N-NaOH at room temperature

Concn. (w/v%)	Non waxy rice starch		Traditional waxy rice starch		Tongil waxy rice starch	
	n	K	n	K	n	K
	0.2	0.902	0.0279	0.937	0.0254	0.908
0.4	0.897	0.0481	0.923	0.0428	0.925	0.0466
0.6	0.889	0.0811	0.868	0.0990	0.847	0.1118
0.8	0.871	0.1543	0.789	0.2358	0.785	0.2514
1.0	0.807	0.2914	0.698	0.5184	0.755	0.5475

n : Flow behavior index (-)

K : Consistency coefficient (g/cm · S²⁻ⁿ)

1N-NaOH 용액으로 알칼리 호화시킨 경우 Table 3의 결과를 보면 n값은 멍쌀에서는 0.9에서 0.8 사이의 값을 보였으나 찹쌀 호화액은 가열호화와 비교하여 전반적으로 n값이 상당히 감소되어 의가소성이 강해졌으며 농도에 따른 변화도 심했다. K값은 멍쌀 및 찹쌀 전분 모두 가열 호화에 비하여 농도에 따른 급격한 증가를 보여 1% 전분액의 경우 멍쌀은 9배, 찹쌀은 5배까지의 증가 현상을 나타내었다. 이는 가열 호화에 비하여 알칼리 호화의 경우 전분입자가 더욱 팽윤되고 가압 호화의 경우처럼 아밀로오스 등 분산성 성분의 용출이 증가되어 점도가 증가하는 것으로 생각된다.¹⁰⁾

점조도 지수의 온도 의존성

점조도 지수는 일반적으로 농도의 영향을 크게 받으며 유체의 종류에 따라 농도 특유의 함수로 나타내어진다.¹¹⁾ Table 1, 2 및 3의 K값으로부터 농도에 대하여 K값을 도식한 결과, 멍쌀의 경우 Fig. 2와 같았으며 일반 찹쌀 및 통일 찹쌀의 경우도 모두 이와 같은 유형의 관계를 보였으므로 쌀전분 회석호화액의 K와 농도의 관계는 다음과 같은 지수 함수로 나타낼 수 있다.

$$K = K_c \cdot \exp(B \cdot C) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 K_c 와 B는 무한 희석용액에서 점조도 지수 및 이것의 농도 의존성 정도를 나타내는 값으로 각 시료에 대해 Table 4와 같았다. 즉 멍쌀에서는 K_c 값이 찹쌀보다 큰 반면 B값이 작아 앞에서 이미 언급한 바와 같이 농도에 대한 점성의 변화가 작음을 알 수 있었다.

전분 호화액 점도의 온도 의존성

전분 호화액의 점도의 온도 의존성을 살펴보기 위해 0.8% 일반 찹쌀 전분 호화액에 대해 25~75°C의 온도에서 12 rpm 회전 속도로 겔보기 점도를 측정된 결과 Fig. 3과 같이 나타났다.

즉 겔보기 점도(apparent viscosity)의 온도 의존성은 Arrhenius 식의 형태로 나타낼 수 있었고, 그 때의 활성화 에너지는 가열호화 및 알칼리 호화에 대해 각각 3.675, 3.774 kcal/g-mol 이었다. 물의 활성화 에너지가 3.56 kcal/g-mol인 것을 고려해 볼때 회석호화 전분액

의 온도 의존성은 불과 거의 비슷하면서 알칼리 호화나 가열 호화에 따른 차이는 거의 없었다.

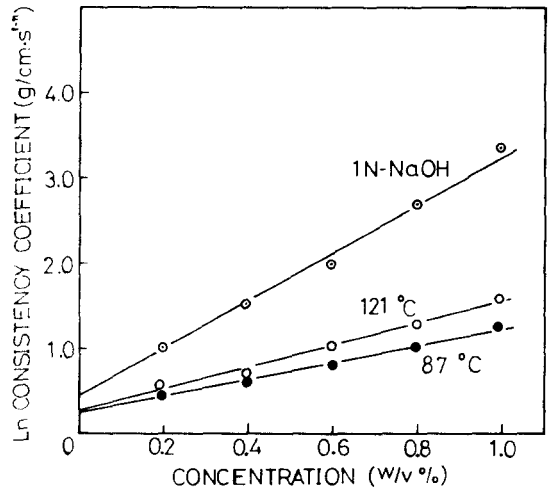


Fig. 2. Effect of concentration on the consistency index of gelatinized non waxy rice starch solutions

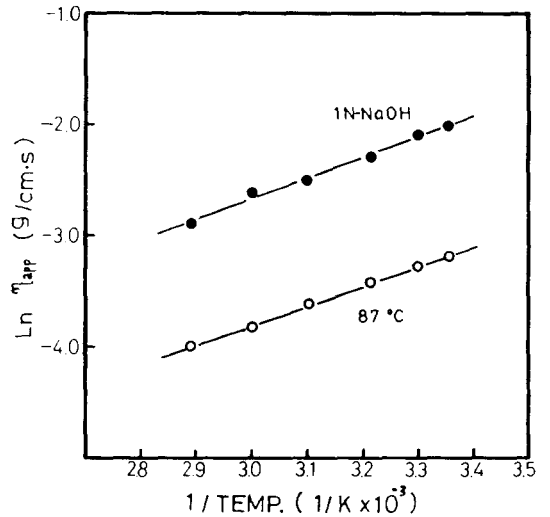


Fig. 3. Effect of temperature on the apparent viscosity of gelatinized traditional waxy rice starch solutions (0.8 w/v %)

Table 4. The values of K_c and B of gelatinized rice starch solutions

	87°C		121°C		1N-NaOH	
	K_c	B	K_c	B	K_c	B
Non waxy rice starch	1.2504	1.0015	1.1284	1.3460	1.5729	2.8655
Traditional waxy rice starch	1.1713	1.9735	1.1294	2.0125	1.1148	3.9155
Tongil waxy rice starch	0.9970	2.2820	1.0796	2.1760	1.1548	3.8265

K_c : g/cm·s²⁻ⁿ

Table 5. The Values of intrinsic viscosity and interaction coefficient (k) of gelatinized rice starch solutions

	87°C		121°C		1N-NaOH	
	[η] dl/g	k	[η] dl/g	k	[η] dl/g	k
Non waxy rice starch	0.7833	0.6719	0.8790	0.9724	1.5915	1.6677
Traditional waxy rice starch	1.1455	1.2312	1.1447	1.2113	1.2698	2.7530
Tongil waxy rice starch	1.0256	0.7879	1.0414	0.5470	1.4157	2.2264

전분 호화액의 고유점도

호화조건에 따른 전분 호화액의 유동 특성의 변화를 분자적 측면에서 살펴보기 위해 0.02~0.125%의 저농도 전분 호화액에 대해 모세관 점도계 (Cannon Fenske) 로 점도를 측정하였다. 농도에 대해 η_{sp}/C 를 도시한 결과, 멍쌀의 경우 Fig. 4 와 같이 각 호화조건에서 모두 직선을 나타내었으며 일반 찹쌀 및 통일 찹쌀의 경우도 같은 관계를 보였으므로 이 농도 범위내에서의 점도와 농도와의 관계는 다음의 Huggin 식⁽¹²⁾에 따르고 있는 것을 알 수 있었다.

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k([\eta])^2 \cdot C \dots\dots\dots (3)$$

여기서 $[\eta]$ 는 고유점도이며 k는 interaction coefficient로 각 시료에 대한 값들은 Table 5에 나타내었다.

고유점도란 용질분자의 hydrodynamic volume을 나타내므로⁽¹³⁾ 전분 호화액에서는 젤입자의 팽윤 정도를 생각할 수 있으며 interaction coefficient는 용질과 용매 및 용질과 용질사이의 인력을 나타내 주므로^(14,15) 전분

입자내의 아밀로오스 및 수용성 성분과 물과의 반응성을 추정할 수 있다.

가열 온도의 변화에 따른 영향에서 찹쌀의 경우에는 거의 변화가 없지만, 멍쌀의 경우 고온에서 호화시키므로 K값이 증가하여 아밀로오스 및 수용성 성분의 용출이 용이해졌음을 확인할 수 있었다. 또한 찹쌀 전분의 경우 상압 및 가압 가열 호화에 따라 $[\eta]$ 에 거의 차이 없으나 멍쌀 전분의 경우에는 가압 가압 가열로 인해 $[\eta]$ 가 약간 증가하였다. 따라서 앞서 밝혀진 멍쌀 전분을 가압 호화시키면 점도가 증가하는 현상은 전분 젤 입자의 팽윤 정도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

한편 알칼리 호화인 경우 $[\eta]$ 와 K는 가열 호화에 비해 전반적으로 증가하였으며 $[\eta]$ 값은 찹쌀보다 멍쌀의 경우에 증가율이 더 컸다. 이와 같이 호화 방법에 따른 $[\eta]$ 의 차이는 알칼리 호화를 했을 경우 점조도 지수 K가 가열 호화에 비하여 현저히 컸으며 농도의 영향이 가열 호화보다 크고 농도의존성이 멍쌀 전분이 찹쌀 전분보다 더 현저하였다는 사실과 상관성이 있는 것으로 생각된다. 즉 알칼리 호화에 의하여 전분 젤 입자는 가열 호화에서 보다 팽윤 정도가 더욱 크며 찹쌀 전분보다 멍쌀 전분 젤 입자가 더 크게 팽윤되는 것으로 생각할 수 있다.

요 약

멍쌀 및 찹쌀 전분을 상압과 가압가열 및 알칼리 호화한 희석전분 호화액에 대해 유동특성을 검토하였다. 전분농도 0.2~1.0%의 저농도의 호화전분액은 지수 범칙 유체의 유동거동을 나타내었으며 아밀로오스 함량에 따라 크게 좌우되어 아밀로오스 함량이 많은 멍쌀은 점성이 낮고 뉴우톤 유체의 경향을 나타내었으며 농도에 대한 영향이 작았다. 찹쌀 전분은 농도가 증가함에 따라 의가소성 성질이 강해졌으며 농도에 따라 급격히 점도가 증가하였다. 가압호화시킨 경우 찹쌀 전분 호화액의 점조도 지수 및 유동 거동 지수는 상압 호화액에 비하여 거의 변화가 없었으나 멍쌀 전분 호화액의 점조도

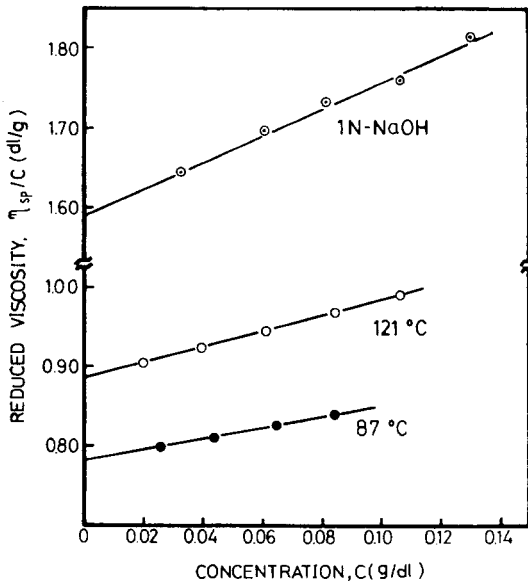


Fig. 4. Plot of reduced viscosity vs. concentration of gelatinized non waxy rice starch solutions

지수값은 현저히 증가하는 현상을 보였다. 가압 가열호화 및 알칼리 호화 용액은 상압 가열호화에 비해 훨씬 높은 점성을 보였다. 가열 호화 및 알칼리호화액의 겔 보기 점도에 대한 온도의 영향을 검토해 본 결과 아래 니우스식의 형태에 따름을 알 수 있었다.

문 헌

1. Myers, R. R. and Knaus, C. J. : In "Methods in Carbohydrate Chemistry," Whistler, R. L. (ed.), Vol. 4, p. 128, Academic Press Inc., New York (1964).
2. 庄司一郎, 倉沢文夫 : *New Food Ind.*, **24**(7), 67 (1982).
3. 庄司一郎, 倉沢文夫 : *New Food Ind.*, **24**(8) 59 (1982).
4. Wegner, H. and Winkler, S. : *Die Stärke*, **6**, 187 (1954).
5. Yamamoto, K., Sawada, S., and Onogaki, T. : *Denpun Kagaku*, **20**, 99 (1973).
6. Smith, R. J. : In "Starch, Chemistry and Technology," Whistler, R. L. and Pascgall, E. F. (ed.), Vol. 2, p. 595, Academic Press Inc., New York (1967)
7. Storey, R. T. and Merrill, E. W. : *J. Polymer Sci.*, **33**, 361 (1958).
8. Juliano, B. O., Perdon, A. A. and Banos, L. : *Die Stärke*, **27**, 115 (1975).
9. Kulp, K. and Lorenz, K. : *Cereal Chem.*, **58**, 46 (1981)
10. Sato, S., Oka, S. and Shigeta, S. : *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 1134 (1969)
11. Rao, M. A. : *J. Texture Studies*, **8**, 257 (1977)
12. Huggins, M. L. : *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2716 (1942)
13. Bartorics, A. and Mork, H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1902 (1943)
14. Elfak, A. M., Pass, G., Phillips, G. O. and Morley, R. G. : *J. Sci. Food Agr.*, **28**, 895 (1977)
15. Elfak, A. M., Pass, G. and Phillips, G. O. : *J. Sci. Food Agr.*, **29**, 557 (1978)

(1983년 9월 12일 접수)