

## 보리전분 수용액계의 리올로지적 연구

이신영 · 최준복 · 천병익  
강원대학교 발효공학과

# Rheological Studies on Barley Starch-Water Systems

Shin-Young Lee, Jun-Bok Choi and Byong-Ik Chun

Department of fermentation Engineering, Kangwon National University

### Abstract

The rheological studies on dilute and concentrate solutions of naked and covered barley starches were carried out with various viscosimeters. The rheology of dilute solutions (0.05-0.3%) were characterized by intrinsic viscosity and related parameter according to Huggins equation. Also, the rheology of the solutions of higher concentrations (1-5%) were characterized by time dependent characteristics and pseudoplastic behaviors. The values of consistency index according to the power equation were exponentially dependent upon concentration and temperature. The results showed that the rheological properties could differ greatly due to difference in varieties. The naked barley starch exhibited higher intrinsic viscosity, more thixotropic behavior and more dependence of consistency index on concentration and temperature than the covered barley starch.

### 서 론

보리는 쌀 다음가는 중요한 전통적 식량자원의 하나이며, 이의 전분은 70% 이상을 차지하는 주성분이다. 보리전분에 대한 기초적 연구는 최근 각종 가공과 관련한 보리 이용면의 활발한 연구와 더불어 그 필요성이 더욱 높아지고 있다<sup>(1,2,3)</sup> 그러나 보리전분에 대한 그간의 연구는 일부 이화학적 특성연구가<sup>(4,5,6,7,8)</sup> 대부분이며, 전분의 가공적성과 밀접한 관련을 갖는 리올로지적 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 본 연구에서는 아밀로그래프의 점조성이 크게 다른 것으로 알려져 있는<sup>(9)</sup> 겉보리와 쌀보리전분의 회석 및 농후수용액에 대한 리올로지적 성질을 정량적으로 규명하여, 보리 이용면의 가공적성을 이해하는 기초자료를 마련하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 재 료

본 연구에 사용한 재료는 1983 년도에 수확한 강원도 홍천산의 겉보리(올보리) 및 전남 광주산의 쌀보리(세도하다가)이다. 보리는 도정후 60 mesh로 분쇄하고 4°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

### 전분의 분리

보리의 전분은 알카리침지법<sup>(10,11)</sup>에 의하여 분리하였다. 분리된 전분의 일반성분, 호화온도, 아밀로즈함량은 Table 1 과 같다. 일반성분은 상법<sup>(12)</sup>, 호화온도는 Wilson들의 방법<sup>(13)</sup>, 아밀로즈함량은 요오드비색법<sup>(14)</sup>으로 각각 구하였으며, 아밀로즈의 표준곡선은 시료전분에서 Montgomery와 Senti의 방법<sup>(15)</sup>에 따라 분획한 아밀로즈를 사용하여 작성하였다.

### 회석 전분액의 점도측정

점도의 측정은 1N KOH용액에 시료전분을 일정한도(0.05~0.3 g/dl)로 용해시키고 30°C의 항온수조에

Table 1. Physico-chemical properties of barley starches.

|                            |      | Covered barley | Naked barley |
|----------------------------|------|----------------|--------------|
| Moisture                   | (%)  | 11.20          | 13.22        |
| Ash                        | (%)  | 0.05           | 0.09         |
| Fat                        | (%)  | 0.02           | 0.12         |
| Protein                    | (%)* | 0.066          | 0.162        |
| Gelatinization temperature | (°C) | 57             | 63           |
| Amylose contents           | (%)  | 28.5           | 23.0         |

\* N × 6.25

서 약 30 분간 열평형시킨 다음, Carrmon-Fenske점도계(No.25)로 시료액의 일정량이 유출하는 시간을 측정하여 행하였다. 점도의 산출은 상대점도, 비점도, 환원점도 및 고유점도를 Collins들<sup>(16)</sup>의 컴퓨터 프로그램을 응용하여 퍼스날컴퓨터(Apple II plus)로 계산하여 행하였다.

**농후전분액의 리올로지특성 측정**

보리전분에 중류수를 가하여 1, 2, 3% 또는 5% 농도의 현탁액을 만들고 이를 끓는 물 중탕에서 액이 95°C에 달한 때부터 30 분간 가열하였다. 얻어진 호화액을 얼음을 넣은 수조에서 교반하면서 3분 이내에 측정하고자 하는 온도(30~70°C)까지 냉각시켰다. 냉각된 호화액은 감압오븐에서 기포를 제거한 다음, 리올로지특성의 측정시료로 하였다. 측정은 고농도 전분용액(3 및 5%)의 시간의존성 검토에서는 회전점도계(Haake Roto RV 12)를, 저농도전분용액(1~3%)의 리올로지적 성질 검토에서는 Van Wazer들<sup>(17)</sup>의 장치를 개량하여 자체 제작한 관형점도계(Fig.1)를 사용하고 다음과 같이 행하였다. 즉, 전자에서는 안지름 20.04 mm, 바깥지름 21.04 mm, 높이 60 mm의 measuring cup(MVI)에 일정량의 시료를 넣고 30°C를 유지하면서 전단속도 0~520 rpm의 연속변화에 따른 전단응력의 변화를 자동기록하였다. 후자의 경우는 일정량의 시료를 시료용기에 넣고 30~70°C의 온도범위에서 소정의 일정온도를 유지한 다음, pressure type vacuum pump로 압력차가 4~35 cmHg가 되도록 조절하고, 시료일정량이 유동하는 데 요하는 시간을 측정하였다. 이때, 리올로지특성값의 산출은 다음식(1)과

(2)에 의하여 전단속도  $\nu$  와 전단응력  $\tau$  를 각각 구한 다음<sup>(17)</sup>, power law 방정식에 적용하여 행하였다.

$$\nu = 4V/\pi r^3 \dots (1)$$

$$\tau = 4V(k\rho + \delta H - K/\theta^3)/\pi r^3 \dots (2)$$

여기서 V는 유출시료의 량,  $\theta$ 는 유출시간,  $\rho$ 는 시료밀도, H는 적용압력차이며, k,  $\delta$  및 K는 장치에 따른 정수이다. 장치의 정수는 유출시간이 200 초 이상인 이미 점도를 아는 66 및 84% 글리세린용액과 40 초 미만인 40%글리세린 용액을 사용하여 식(3)으로부터 결정하였다<sup>(17)</sup>.

$$\eta = \theta (k\rho + \delta H - k/\theta^3) \dots (3)$$

**결과 및 고찰**

**회석전분용액의 점성특성**

회석전분액(0.05~0.3 g/dl)에 대하여 30°C에서 점도를 측정하고 각종의 점도값을 산출한 결과는 Table 2와 같다. 시료에 관계없이 각종 점도값은 농도증가에 따라 증가하였으며, 쌀보리전분은 대응하는 농도에서 겔보리 전분보다 높은 점도값을 보였다. 한편 농도에 대하여 환원점도를 도시한 결과는 Fig.2와 같다. 두 시료에서 모두 직선관계가 성립하였으며, 환원점도와 농도의 관계는 다음의 Huggins 식<sup>(18)</sup>에 따른다.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta^2]C$$

여기서  $[\eta]$ 는 고유점도, k는 Huggins 정수이다. 직선의 기울기와 외삽한 절편값으로부터  $[\eta]$ 와 k값을 구하였으며, 그 값은 쌀보리 및 겔보리전분에서 각각 1.596, 1.449 dl/g 및 1.455, 2.281이었다. 고유점도는 용질분자의 수력학적 부피를 나타내며, 입자의 크기

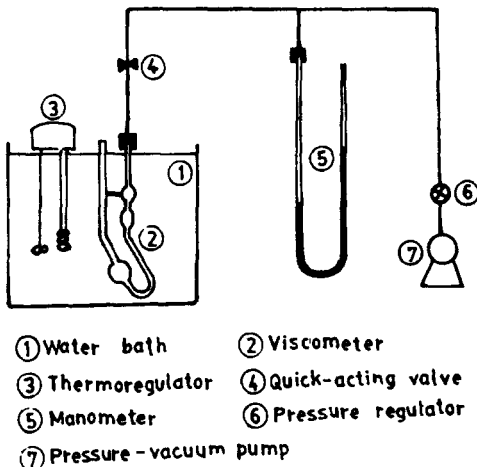


Fig. 1 Experimental Apparatus for the measurement of the rheological Properties of barley starch-water systems.

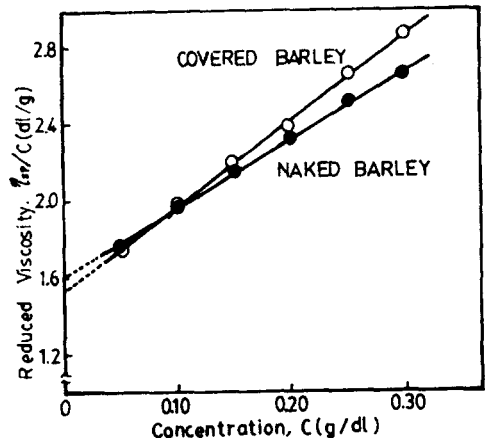


Fig. 2 Plot of reduced viscosity vs. concentration of barley starch solutions.

Table 2. Calculations of viscosity from dilute barley starch solution at 30°C

| Source of starch | Concentration (g/dl) | Relative viscosity | Specific viscosity | Reduced viscosity | Inherent viscosity |
|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| Covered barley   | 0.05                 | 1.08206            | 0.08206            | 1.64132           | 1.57744            |
|                  | 0.10                 | 1.19953            | 0.19953            | 1.99533           | 1.81933            |
|                  | 0.15                 | 1.33354            | 0.33354            | 2.22366           | 1.91895            |
|                  | 0.20                 | 1.47627            | 0.47624            | 2.38124           | 1.94751            |
|                  | 0.25                 | 1.66649            | 0.66649            | 2.66597           | 2.04288            |
|                  | 0.30                 | 1.86958            | 0.86958            | 2.89861           | 2.08572            |
| Naked barley     | 0.05                 | 1.08917            | 0.08917            | 1.78353           | 1.70844            |
|                  | 0.10                 | 1.19135            | 0.19135            | 1.91358           | 1.75094            |
|                  | 0.15                 | 1.32554            | 2.17032            | 1.87884           |                    |
|                  | 0.20                 | 1.47881            | 0.47881            | 2.39409           | 1.95622            |
|                  | 0.25                 | 1.63319            | 0.63319            | 2.53279           | 1.96215            |
|                  | 0.30                 | 1.79789            | 0.79789            | 2.65965           | 1.95538            |

및 팽윤 정도를 나타내는 값이다<sup>(19)</sup>. 또  $k$ 값은 용질 입자의 형태 및 강도 또는 용매와 용질의 상호작용에 의하여 결정된다. 용질강도가 강할수록 커지며, 용질 입자가 구형이면 2에 가까와 진다<sup>(20,21)</sup>.  $[\eta]$ 값은 쌀보리전분,  $k$ 값은 겔보리전분의 경우가 각각 높았으므로, 쌀보리전분이 겔보리전분보다 입자의 상대적 크기가 큰 것을 알 수 있다. 아울러 겔보리 전분입자는 쌀보리에 비하여 구형에 가까우며, 용질강도도 강한 것으로 생각된다. 김들은<sup>(5)</sup> 쌀보리와 겔보리전분의 중간 입자 크기는 각각 18.0~21.2 및 16.8~20.0  $\mu$ 라 하였다.

#### 농후전분호화액의 리올로지 특성

시간의존특성: 3 및 5%의 겔보리와 쌀보리전분호화액에 대한 이력현상을 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. 시료 모두 시간의존성을 나타내었으며, 전단이력 후 전단응력의 크기가 감소하는 텍소트로픽거동을 하였다. 각 곡선의 loop면적은 시간의존성의 크기에 비례하므로, 보리전분의 시간의존특성은 매우 높은 농도의존성을 나타낼 수 있다. 또 쌀보리전분은 겔보리전분보다 대응하는 농도에서 더 큰 시간의존성을 나타내었다. 한편 쌀보리전분에서는 낮은 전단속도(20~60  $\text{sec}^{-1}$ )에서 갑작스런 전단응력의 증가현상, 소위 humping현상을 나타내었다. 이는 다른 식품에서도 보여지는 거동이며, 큰 응집물의 entanglement형성과 밀접한 관계를 갖는다<sup>(22)</sup>. 전분의 경우는 팽형성을 의미한다. 일반적으로 시간의존특성은 시료의 탄성요인에 기인한다. 이하 실험에서는 탄성의 영향이 적은 3% 이하의 농도에서 연구하였다.

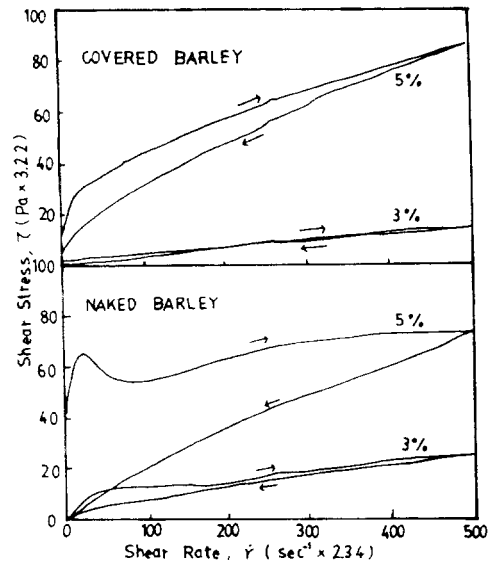


Fig. 3 Hysteresis loops of gelatinized barley starch solutions.

유동형태: 겔보리 및 쌀보리전분 호화액(1~3%)의 전단속도에 대한 전단응력의 변화를 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 1% 호화액은 두 시료 모두 원점을 지나는 직선관계를 보이고 거의 뉴우톤유체로 거동하였다. 그러나 2% 이상에서는 시료 모두 비뉴우톤 유체로 거동하였으며, 전단속도의 증가에 따라 전단응력의 증가속도가 감소하는 의가소성유체의 특성을 나타내었다.

농도의존성: 두 시료의 농도(1~3%)에 따른 리올로지특성값인 점조도지수  $K$  및 유동거동지수  $n$ 값의 변화를 구한 결과는 Table 3과 같다. 농도증가에 따

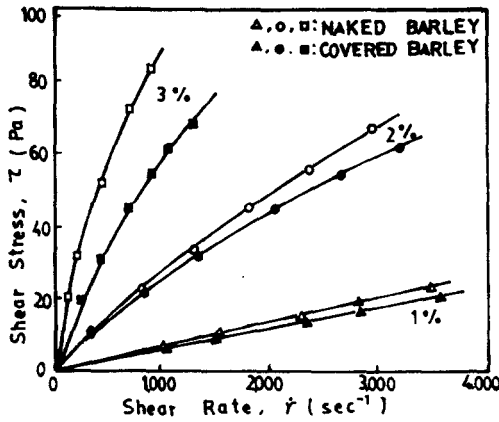


Fig. 4 Flow curves of gelatinized barley starch solutions at various concentrations.

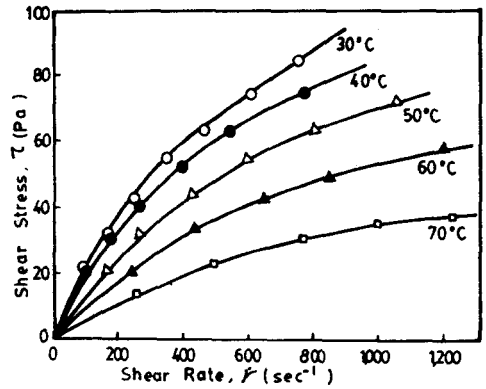


Fig. 5 Flow curves of 3% naked barley starch solution at various temperature.

Table 3. Rheological parameters of barley starch solutions(1-3%) at 30°C

| Source         | Concentration (W/V%) | Rheological parameters                                |                                |
|----------------|----------------------|---|--------------------------------|
|                |                      | Consistency index, K( $\text{pa}\cdot\text{s}^{-n}$ ) | Flow behavior index, $n^{(-)}$ |
| Covered barley | 1                    | 0.060   | 0.98                           |
|                | 2                    | 0.165   | 0.78                           |
|                | 3                    | 0.462   | 0.79                           |
| Naked barley   | 1                    | 0.060   | 0.99                           |
|                | 2                    | 0.205   | 0.76                           |
|                | 3                    | 0.745   | 0.72                           |

라  $n$ 값은 0.99~0.72,  $K$ 값은 0.06~0.745  $\text{Pa}\cdot\text{S}^{-n}$ 의 범위에서 변하고, 농도에의 의존성을 나타내었다.  $n$ 값은 농도증가에 따라 감소하고 의가소성이 강해지는 경향이였으나, 시료차에는 거의 없었다. 반면  $k$ 값은 농도의존성이 더욱 뚜렷하였으며, 시료 차이를 보며 쌀보리전분의 경우가 더욱 심하였다. 한편 이들  $k$ 값과 농도의 관계는 다음의 지수함수식에 잘 적용되었다.

$$K = k_c \exp(B.C)$$

여기서  $k_c$  및  $B$ 는 각각 무한희석용액에서의 점조도 지수 및 이의 농도의존성의 정도를 나타내는 지표값이다. 선형 최소자승법으로 구한 쌀보리전분의  $k_c$  및  $B$ 값은 각각 0.017  $\text{Pa}\cdot\text{S}^{2-n}$ , 0.547 이었고, 결보리전분은 0.020  $\text{Pa}\cdot\text{S}^{2-n}$ , 0.443 이었다.  $k_c$ 값은 결보리전분이 있으나  $B$ 값은 쌀보리전분이 크고, 쌀보리전분의 농도의존성이 높음을 보였다. 이들값은 비슷한 농도범위의 쌀전분보다는 다소 낮고<sup>(23)</sup> 밤전분보다는 훨씬 낮은 경향이였다<sup>(24)</sup>.

온도의존성: 3%시료 전분호화액의 리오로지의 온도의존성을 조사하였으며, 쌀보리전분의 경우를 Fig.

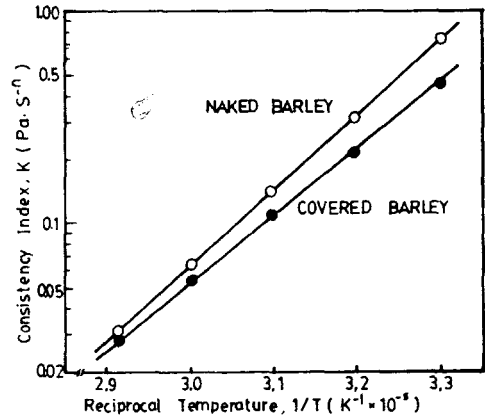


Fig. 6 Effect of temperature on the consistency of 3% barley starch solution.

5에 나타내었다. 결보리전분에서도 이와 유사한 그림을 얻을 수 있었다. 이들 자료로부터 점조도지수  $K$ 값을 구하였으며, 이를 온도에 대하여 도시한 결과는 Fig.6과 같다. 시료 모두  $1/T$ 에 대한  $\log K$ 의 관계는 직선관계를 나타내었으며, Arrhenius식으로 잘 설명할 수 있었다. 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 쌀보리와 결보리전분에서 각각 7.2 및 6.1  $\text{kcal/g}\cdot\text{mol}$ 이었다. 결보리전분의 활성화에너지값은 쌀보리보다는 약간 낮았으나, 다른 전분에 비하여는 비교적 높은 편이었다<sup>(23,24)</sup>. 따라서 보리전분호화액은 작은 온도변화에도 비교적 리올로지적 성질이 쉽게 변하는 특성을 갖는 것으로 판단하였다.

요 약

쌀보리와 결보리전분의 희석 및 농후호화용액에 대한 리올로지적 성질을 여러 점도계를 사용하여 연구하였다. 희석전분액(0.05~0.3%)의 점도특성은 Huggins