한국농화학회지 Vol. 29, No. 4, Dec. 1986
J. Korean Agricultural Chemical Society

발아 옥수수 전분의 리올로지 특성

梁 榮 國·李 神 榮·崔 國 智

江原大學校 醱酵工學科

(1986년 5월 12일 수리)

Rheological Characteristics of Germinated Corn Starch

Young-Kook Yang, Shin Young Lee and Kook-Chi Choi

Department of Fermentation Engineering, Kangweon National University, Chuncheon, Korea

Abstract

Rheological characteristics of starch isolated from germinted corn were investigated and compared with those of nongerminated corn starch. Flow behavior of both starches were Bingham psudoplastic. Consistency index and yield stress of germinated starch solution were lower than those of nongerminated starch solution, while flow behavior index was nearly similar. Concentration dependency of both starch solutions were simililar to each other but lower temperature dependency of germinated starch solution was observed. Time dependent characteristics of both starches showed thixotropic behavior, but due to germination, germinated starch showed higher structural decay under shear than nongerminated starch and its elastic properties was weaker.

서 론

전보에서 저자들[1]은 발아옥수수 전분의 이화학적 성질을 조사하고 생전분과는 다소의 차이가 있음을 보고하였다.

본보에서는 이들 발아옥수수 전분에 관한 일련의 연구로서 리올로지적 성질을 조사하였다. 전분의리올로지는 전분가공의 각종 가공적성이나 성분조성 및 구조변화와 밀접한 관련을 가지므로 그간 각종의 전분을 대상으로 널리 수행되어 왔다[2-10]. 그러나 발아전분에 관한 연구로는 발아로 인한 발아전분 호화액의 아밀로그램 최고 점도값이 감소함을 보고한 Lorenz[11]들의 연구만 있을뿐 거의 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 옥수수 발아전후의 전분특성 차이의 비교관점에서 발아옥수수 전분의 리올로지 특성을 생옥수수 전분과 비교검토하였으며 발아로 인한 전분의 변성과 같은 새로운 기능성을 탐색하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 실험의 시료는 전보[1]에서 사용한 것과 동일한 황옥 2호 품종의 옥수수이다.

2. 발아옥수수 및 전분의 제조

발아옥수수 및 전분의 제조는 전보[1]에서와 마찬가지의 방법으로 행하였다.

3. 전분시료액의 조제

전분 시료액은 다음과 같이 조제하였다. 생 및

발아옥수수 전분에 종류수를 가하여 3, 5, 7 및 9% 농도의 현탁액을 만들고 상온에서 5분간 교반한 후에 이를 다시 95°C의 끓는 물 중탕에서 서서히 교반하면서 30분간 가열하였다. 이 호화액을 얼음물 수조중에서 교반하면서 3분 이내에 측정온도인 30, 50, 60, 65 및 70°C로 냉각하고 리올로지 측정시료로 하였다.

4. 리올로지 특성의 측정 및 특성값의 산출

생 및 발아옥수수 전분호화액의 리올로지특성은 회전점도계(Brabender Viscotron)를 사용하여 측정하였다. 측정은 측정용컵에 65m*l*(또는 8m*l*)의 전분시료액(3~9%)을 넣고 기포를 제거한 다음 온도 조절용 용기에 넣어 3분간 열평형시킨(30~70°C) 후 비시간 의존성과 시간 의존특성으로 구분하여 다음과 같이 측정하였다. 즉 비시간 의존특성의 측정은 0~250sec^{-1}의 전단속도 범위에서 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 X-Y-T 기록계로 기록하여 행하였다.

한편 시간의존 특성의 측정은 틱소트로피에서는 5~9%의 전분 호화액에 대하여 전단속도를 0~250sec^{-1}로 연속적으로 증가시킨 후 다시 250~0sec^{-1}로 감소시키면서 대응하는 전단응력을 측정하였고 응력완화에서는 7% 전분호화액을 0.35sec^{-1}의 일정한 전단속도로 회전시키면서 정상전단(steady shear)하의 전단시간에 따른 전단응력 변화 및 평형에 도달한 다음 모터를 끄고 난 후의 전단응력 변화를 측정하였다. 리올로지 특성값의 산출은 Herschel-Bulkley식[12] 또는 Casson식을 사용하여 퍼스날 컴퓨터로 행하였으며, 시간의존성 정도는 틱소트픽의 경우는 hysteresis loop의 면적으로, 그리고 응력완화의 경우는 다음식 (1)로부터 완화응력(S_R)을 구한 후 이 값에 해당하는 응력완화시간을 구하여 판단하였다.

$$S_R = \frac{S-S_0}{e}+S_0 \qquad (1)$$

여기서 S_R은 완화응력, S는 모터를 끈후의 초기 전단응력, S_0는 잔존항복응력, e는 자연대수의 밑(2.718)이다.

결과 및 고찰

1. 유동곡선

생 및 발아옥수수 전분호화액(3~9%)에 대하여 0~250sec^{-1}의 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 30°C에서 측정한 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

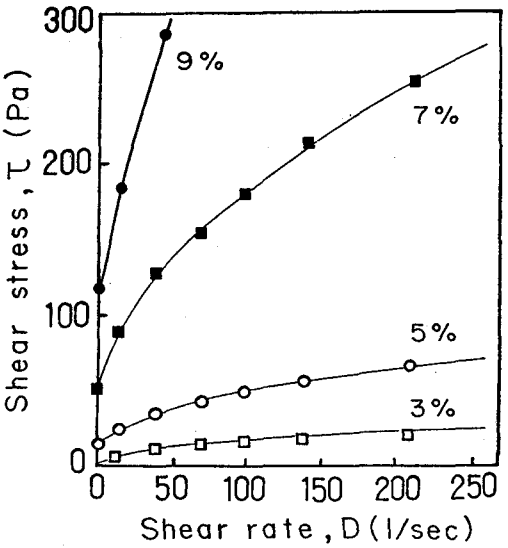

Fig. 1. Flow curves for nongerminated corn starch pastes at measuring temperature of 30°C.

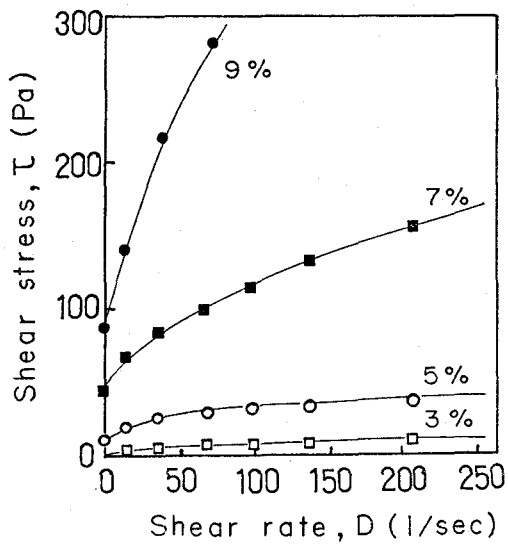

Fig. 2. Flow curves of germinated corn starch pastes at measuring temperature of 30°C.

두 시료 모두 전단속도에 따른 전단응력의 변화는 비직선적으로 증가하였으며 항복응력이 존재하는 비뉴우톤 유체의 거동을 보였다. 그림으로 나타내지는 않았으나 전단응력값에서 Casson식으로 구한 항복응력을 뺀 차이값에 대한 전단속도의 관계를 양대수 좌표에 도시한 결과 모두 직선관계를 보여서 시료전분의 리올로지적 거동은 Herschel-Bulkley식에 따름을 알 수 있었다. 선형 최소자승

Table 1. Rheological parameters of nongerminated and germinated corn starch solutions heated at 95°C

Temp.	Concen.	Nongerminated corn starch			Germinated corn starch		
(°C)	(g/100ml)	K (pa s)	n (−)	τ_y (pa)	K (pa s)	n (−)	τ_y (pa)
30	3	0.27	0.67	2.17	0.18	0.7	1.16
	5	1.51	0.67	15.31	0.99	0.62	10.39
	7	6.97	0.64	52.18	4.64	0.68	43.77
	9	12.77	0.66	117.39	9.25	0.69	86.89
50	3	0.25	0.67	1.92	0.16	0.68	0.58
	5	1.1	0.66	10.18	0.63	0.69	8.72
	7	3.4	0.65	40.47	2.68	0.59	29.36
	9	6.99	0.69	81.39	5.78	0.6	87.4
60	3	0.19	0.63	0.97	0.14	0.72	0.4
	5	0.88	0.68	8.78	0.58	0.66	6.07
	7	2.95	0.67	34.34	2.03	0.64	23.17
	9	5.97	0.66	78.50	5.11	0.64	67.16
65	3	0.18	0.74	0.5	0.14	0.73	0.43
	5	0.8	0.66	6.97	0.56	0.67	6.08
	7	2.55	0.64	23.24	1.94	0.63	20.35
	9	5.5	0.64	77.55	4.2	0.61	62.90
70	3	0.17	0.74	0.51	0.12	0.73	0.35
	5	0.76	0.68	6.9	0.53	0.7	5.86
	7	2.49	0.65	21.22	1.82	0.67	18.82
	9	5.1	0.62	62.97	3.8	0.65	48.07

법을 사용하여 K값 및 n값을 구하였으며, τ_y값과 함께 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 두시료 모두 3~9% 농도에서 유동 거동 지수값은 1보다 작고, 항복응력값은 0보다 컸으며 따라서 빙햄 의가소성 유체로 거동함을 알 수 있었다.

n값은 측정온도 및 농도의 증가에 뚜렷한 경향없이 생전분은 0.62~0.74, 발아전분은 0.63~0.73으로 거의 비슷한 범위이었다. 그러나 K값 및 τ_y값은 발아전분이 생전분보다 대응하는 농도 및 온도에서 크게 낮은 값을 보여서 발아에 의한 특성 차이를 나타내었다. Lorenz[11]들은 발아전분의 아밀로그램 최고 점도값은 생전분보다 크게 낮고 냉각에 의하여 현저한 점도상승을 보인다고 하였으며 이는 발아에 의한 전분입자손상등의 변성 때문이라 하였다. 한편 이들 값은 온도와 농도에 크게 의존하여 농도가 증가함에 따라 증가하고 온도가 증가함에 따라 감소하는 뚜렷한 경향을 보이므로 이하에서는 이들의 검토를 시도하였다.

2. 점조도 지수 및 항본응력의 농도 의존성

점조도지수 K의 대수값을 여러 농도에 대해 도시한 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4와 같다. ln K값의 농도의존성은 시료에 상관없이 농도 7%에서 기울기가 서로 다른 두 개의 직선관계를 보였으며 점조도지수 K값과 농도의 관계는 다음과 같은 지수 함수식으로 나타낼 수 있었다.

$$K=K_c \cdot \exp(B \cdot C) \qquad (3)$$

여기서 K_c는 무한 희석용액에서 점조도지수, B는 농도의존성 정도를 나타내는 값이다. K_c값은 발아전분이 생전분에 비해 다소 낮았으나 B값은 거의 비슷한 값을 보였다. 또 측정온도가 증가함에 따라 K_c값 및 B값은 두 시료 모두 감소하였다. 따라서 생전분과 발아전분은 K값의 차이를 보이나 이들의 농도의존성은 비슷한 양상을 보이며 측정온도가 증가함에 따라 농도의존성이 낮아짐을 알

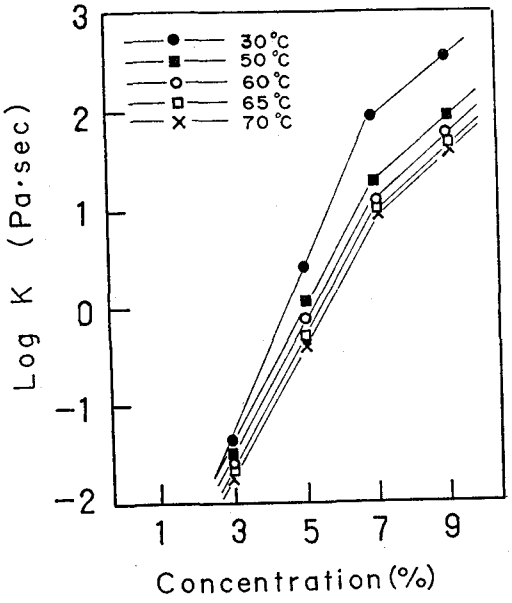

Fig. 3. Concentration dependency on consistency index of nongerminated corn starch pastes at various temperatures.

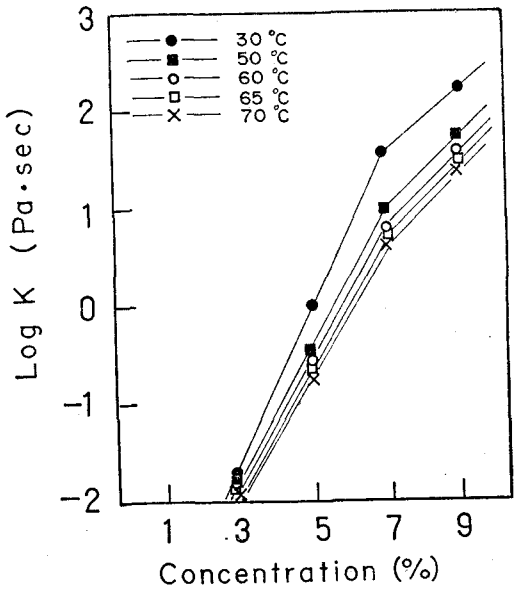

Fig. 4. Concentration dependency on consistency index of germinated corn starch pastes various temperatures.

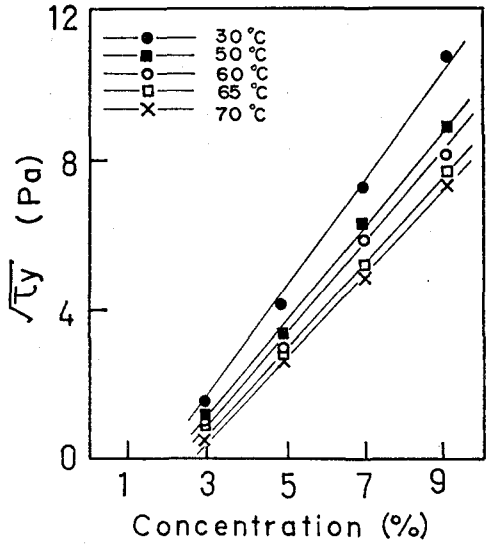

Fig. 5. Concentration dependency on τ_y of nongerminated corn starch pastes at various temperatures.

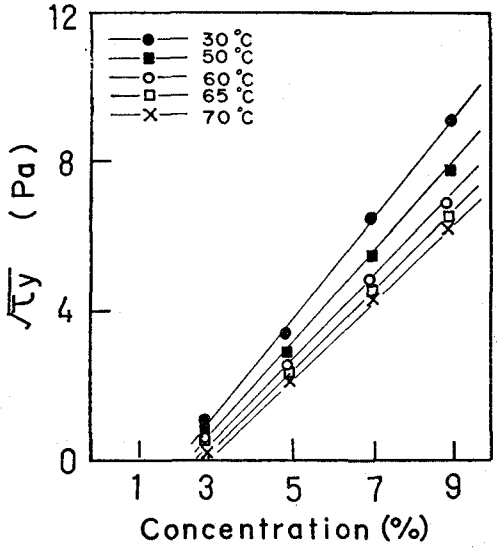

Fig. 6. Concentration dependency on τ_y of germinated corn starch pastes at various temperatures.

수 있었다. 한편 직선의 기울기가 달라지는 농도는 두 전분 모두 7%이었다. 이는 다른 전분에서도 보이는 현상이며 쌀전분[6]의 경우는 8%, 밤전분[13]의 경우는 1.5%에서 나타난다고 보고된 바 있다. 이들[14]은 이와 같은 현상은 전분의 구조적 특성이 달라지기 때문이라고 보고하였다.

한편 농도에 따른 항복응력의 변화는 Fig. 5 및

Fig. 6에 나타내었으며 이들 관계는 Evans[15]들이 제창한 다음의 관계가 잘 성립하였다.

$$\sqrt{\tau_y} = K_y (C - C_0)$$
$$= K_y \cdot C - K_y \cdot C_0 \quad (4)$$

여기서 C_0는 전분 호화액이 항복응력을 보이기 시작하는 농도, K_y는 항복응력의 농도 의존성을 나타내는 값이다.

K_y값은 두 시료 모두 온도 증가에 따라 감소하였으나 발아전분이 생전분보다 높은 값을 보여서 항복응력의 농도의존성은 발아전분이 다소 낮은 경향이었다. 또 C_0값은 발아전분의 경우가 다소 높아서 발아전분의 항복응력이 나타나기 시작하는 농도가 높음을 보였다.

τ_y값은 분자의 비대칭 구조나 분자구조 및 분자간의 entanglement 등에 크게 의존하므로 상기 사실은 발아에 의하여 아밀로즈의 분자크기나 아밀로펙틴의 평균 쇄길이의 감소 등과 같은 전분 변성과 관계가 되는 것으로 생각된다.

3. 점조도 지수의 온도의 존성

여러 전분농도에서 측정온도에 따른 점조도지수의 변화를 검토한 결과는 Fig. 7 및 Fig. 8과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 log k와 $1/T$의 관계는 직선관계를 보였으며 다음의 Arrhenius 식으로 설명할 수 있었다.

$$k = A_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

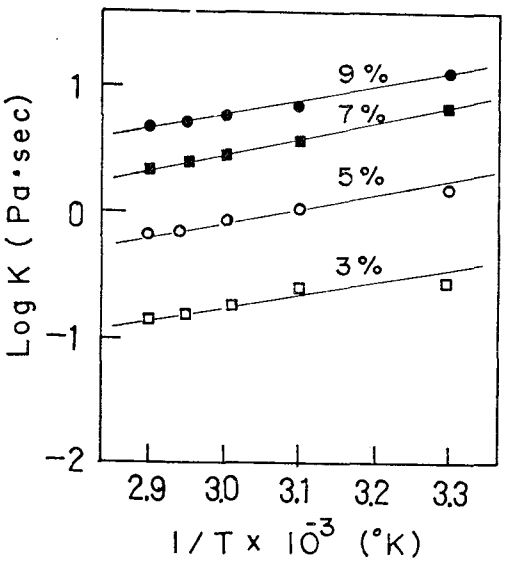

Fig. 7. Arrhenius plot for nongerminated corn starch pastes at various concentrations.

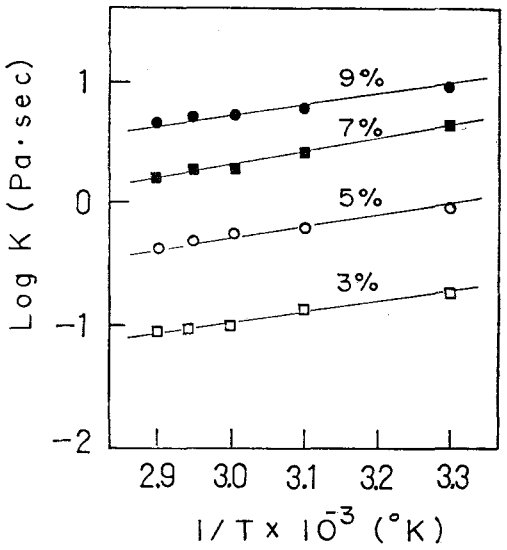

Fig. 8. Arrhenius plot for germinated corn starch pastes at various concentrations.

여기서 A_0는 빈도인자, E_a는 활성화 에너지값이다. 3~9% 농도에서 활성화 에너지값은 농도증가에 따라 증가하여 생전분에서 2.44~5.41kcal/g·mol, 발아전분에서 2.17~5.25kcal/g·mol로서 발아전분보다 생전분이 다소 컸다. 이는 발아전분의 온도 의존성이 더 큼을 의미하며 발아전분 분자들 사이의 결합이 생전분보다 약하기 때문으로 전보에서 발아전분의 팽윤도가 생전분보다 낮았던 사실과 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 이들 값은 다른 곡류 전분보다는 훨씬 낮은 값이었다. 쌀 전분[14] 및 보리전분[16]의 E_a값은 3% 농도에서 각각 5.39kcal/g·mol 및 6.1kcal/g·mol로 보고되어 있다. 한편 A_0값은 발아전분의 경우가 더 작았으나 다른 전분과는 비슷한 값 범위이었다.

4. 시간 의존특성

생 및 발아전분 호화액(5~9%)의 시간의존성 거동을 30°C에서 측정한 결과는 Fig. 9 및 Fig. 10과 같다. 두 시료 모두 전단이력후 전단응력이 hysteresis loop를 형성하면서 틱소트로틱 거동을 보였다. Shoemaker[17]들에 의하면 전단이력후에 전단응력이 감소하는 것은 감작스런 전단으로 인하여 구조가 파괴되기 때문이며 이때 hysteresis loop의 면적은 구조의 파괴 정도의 지표값으로 시간의 존성의 정도에 비례한다. loop의 면적은 전분농도의 증가에 따라 증가경향을 보여서 농도 증가

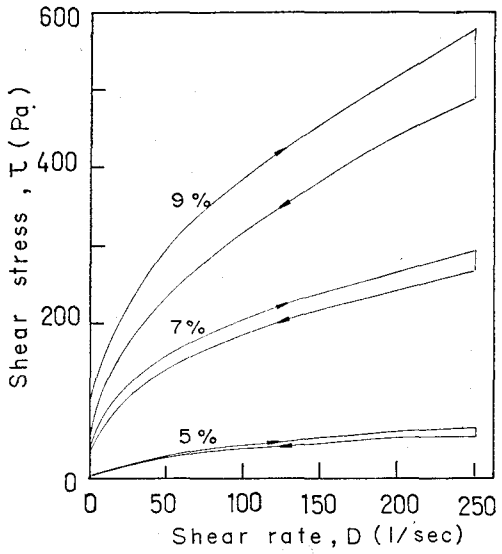

Fig. 9. Hysteresis loops of nongerminated corn starch pastes at various concentrations.

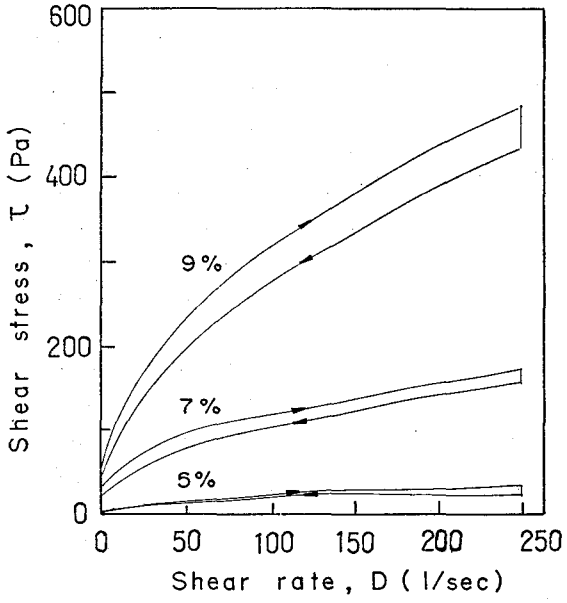

Fig. 10. Hysteresis loops of germinated corn starch pastes at various concentrations.

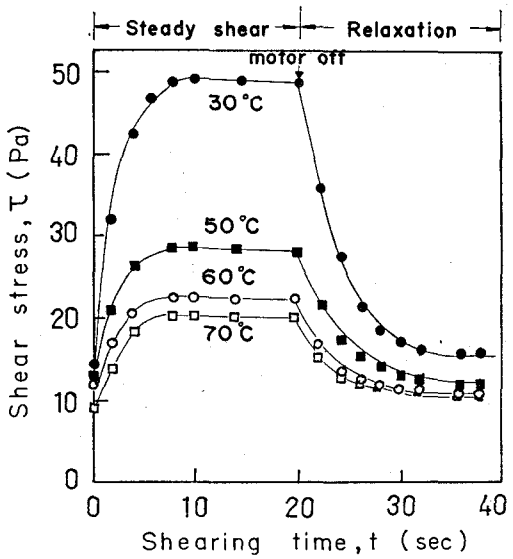

Fig. 11. Stress-decay curves of 7% nongerminated corn starch pastes during steady shear and after its cessation at various temperatures.

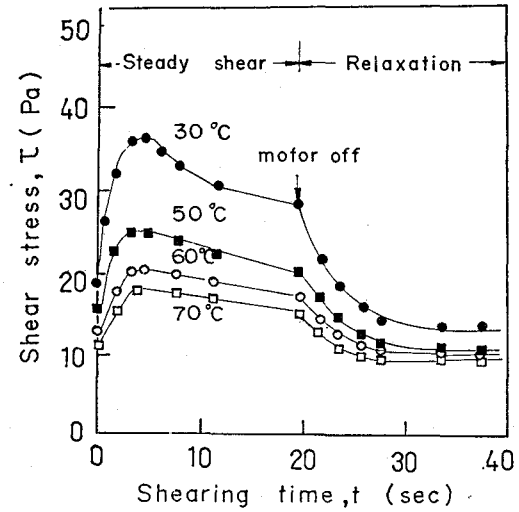

Fig. 12. Stress-decay curves of 7% germinated corn starch pastes during steady shear and after its cessation at various temperatures.

에 따라 시간 의존성이 커지는 양상을 보였다. 또한 시료상으로는 발아전분보다 생전분의 면적이 다소 커서 생전분이 발아전분 보다 틱소트로픽 성질이 강함을 보였다. 그러나 대응하는 농도에서의 보리전분[16] 호화액에 비하여서는 생옥수수 전분의 틱소트로픽 성질은 훨씬 약하였다.

한편 정상전단하의 응력완화를 여러 온도에서 측정한 결과는 Fig. 11 및 Fig. 12와 같다. 정상전단하의 전단시간에 따른 전단응력의 변화를 보면 생전분에서는 약 5초후 각 온도에서 서로 다른 거의 일정한 전단응력의 평형값을 보였다. 그러나 발아전분에서는 다소 감소하는 경향을 보였고 그 경향은 온도가 낮을수록 현저하였다. Figoni 와 Shoemaker[17]들은 정상전단하에서 최고 전단응력

값에 도달한 이후에 전단응력이 감소하는 것은 구조의 붕괴를 의미한다고 하였다. 따라서 발아전분은 생전분보다 구조의 붕괴가 크고 기계적인 전단에 약한 것을 볼 수 있다. 이는 발아에 의하여 미셀구조가 손상됨을 보여준 전보의 결과를 잘 반영하는 사실이다. 아울러 발아전분에서는 온도가 높을수록 구조의 붕괴가 적은 것을 보였는데 이는 호화온도에 가까운 고온일수록 전분입자간의 미셀결합이 강해지기 때문이라 생각된다. 또 두 시료 모두 전단을 제거한 후는 전단시간에 따라 전단응력이 감소하여 일정 잔존응력까지 완화하는 현상을 보였으며 정탄성계의 유동거동을 보였다. 완화 곡선으로부터 초기 잔존응력이 2/3까지 완화하는데 요하는 완화시간[18,19]을 구하였으며 그 값은 30, 50, 60 및 70°C에서 생전분의 경우 4.1, 3.55, 3.1 및 2sec였고, 발아전분의 경우는 각각 4.2, 3.8, 3.55 및 2.3sec이였다. 따라서 두 시료 모두 완화시간은 온도증가에 따라 감소하였고 각 온도에서 발아전분의 완화시간은 생전분보다 큰 경향을 보였다. 완화시간은 점성과 탄성율의 비율[20]이므로 발아전분에서 탄성체의 성질이 약함을 알 수 있으며 역시 발아에 의한 미셀구조의 손상을 잘 반영하는 사실이라 볼 수 있다. 한편 온도에 따른 완화시간의 감소는 고온에서는 연해져서 점성적 성질이 강해지고 저온에서는 탄성적 거동을 나타냄을 의미한다고 볼 수 있다.

요 약

발아 옥수수로 부터 분리한 전분의 리올로지 특성을 생옥수수 전분과 비교검토하면서 조사하였다. 발아전분의 유동형태는 생전분과 마찬가지로 빙햄 의가소성 거동을 보였으나 발아전분 호화액의 점조도지수 및 항복응력은 생전분보다 낮은 값을 보였고, 유동거동지수는 비슷한 값을 보였다. 점조도지수의 온도 의존성은 발아전분이 생전분보다 낮았으나 농도 의존성은 변화가 없었다. 발아전분의 시간 의존특성은 생전분과 마찬가지로 틱소트로픽 거동을 보였으나 발아로 인하여 생전분에 비하여 전단하의 구조붕괴가 컸으며 탄성적 성질은 약한 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 양영국, 이신영, 최국지 : 한국농화학회지, 29: 28(1986)
2. Lancaster, E.B., Conway, H.F., and Schwab, F.: Cereal Chem, 43 : 637(1966).
3. Kubota, K., Hosokawa, Y., Suzuki, K. and Hosaka, H.: J. of Food Science, 44 : 1394 (1979).
4. Doublier, J.L.: Starke, 33 : 415(1981).
5. 이신영, 조형용, 김성곤, 이상규, 변유량 : 한국식품과학회지, 16 : 273(1984).
6. 김영숙, 김주봉, 이신영, 변유량 : 한국식품과학회지, 16 : 11(1984).
7. 김주봉, 김영숙, 이신영, 변유량 : 한국식품과학회지, 16 : 451(1984).
8. Evans, I.D. and Haisman D.R.: J. of Texture Studies, 10 : 347(1979).
9. Rha, C. K.: Food Technology, 6 : 77(1978).
10. Hermansson, A.M.: In "Physical properties of foods", Ed. By Ronald Jowitt, Felin Escher, Bengt, Bengt Hallstrom, Hans, F., Th. Meffert, Walter, E.L. Spiess, Gillbert vos, p. 111~121(1983).
11. Lorenz, K., Collins, F. and Kulp, K.: Starke, 33 : 183(1981).
12. Charm, S.E.: Fundamentals of Food Engineering, 3rd Ed AVI, Weatport(1981).
13. 박영희, 김성곤, 이신영, 김주봉 : 한국식품과학회지, 16 : 314(1984).
14. 이신영, 변유량, 조형용, 유주현, 이상규 : 한국식품과학회지, 16 : 29(1984).
15. Evans, L.D. and Haisman, D.R.: J. Texture Studies, 10 : 347(1979).
16. 이신영, 최준복, 천병익 : 한국식품과학회지, 16 : 131(1985).
17. Shoemaker, C.F. and Figoni, P.I.: Food Techology, 4 : 112(1984).
18. Massaguer-Rolg, S., Rizvi, S.S. and Kosikowski, F.V.: J. of Food Science, 49 : 668 (1984).
19. Shelef, L. and Bousso, D.: Rheological Acta, 3 : 168(1964).
20. Launay, B. and Mckenna, B.: In "Physical Properties of Foods", Ed. by Jowitt, R., Escher F., Hallstrom, B., Meffert, H.F.M., Spiess, W.E.L., Vos G., pp. 111~121(1983).