

인산염이 쌀전분 현탁액의 리올로지에 미치는 영향

김일환 · 김성곤* · 이신영**

주식회사 서도화학연구소, *단국대학교 식품영양학과

**강원대학교 발효공학과

Effect of Phosphate on Rheological Properties of Rice Starch Suspension.

Il-Hwang Kim, Sung-Kon Kim* and Shin-Young Lee**

Food and Chemical Institute, Seo-do Chemical Co., Ltd., Seoul

* Department of Food Science and Nutrition, Dankook University, Seoul

** Department of Fermentation Technology, Kwangweon National University, Chooncheon.

Abstract

Rheological properties of 5% starch suspension were investigated using a capillarity tube viscometer. Non-glutinous and glutinous rice starch suspensions at 30-60°C, and 30-55°C, respectively, had no yield stress and showed dilatant flow behavior in the absence or presence of phosphate. However, flow behavior of non-glutinous starches at 65°C and glutinous starch at 60°C was pseudoplastic. Flow activation energies for rice starch suspensions were 0.88-1.45 kcal/mole at 30-50°C and about 45-73 kcal/mole 60-65°C. Flow activation energy in the presence of phosphate was 90-182 kcal/mole at 60-65°C. Akibare starch had the highest activation energy, and glutinous starch the lowest.

서 론

인산염은 식품가공에 널리 쓰이는 첨가제^(1,2)이나 전분질 식품에의 응용은 극히 드문 실정이다.

Nara 등⁽³⁾은 sodium pyrophosphate가 감자전분의 팽화를 억제하는 효과가 있다고 보고하였다. 최근 김 등⁽⁴⁾은 축합인산염의 혼합제제가 쌀전분 현탁액의 호화에 미치는 영향을 조사하고 축합인산염은 전분의 호화온도에 영향을 미치지 않았으나, 같은 온도에서는 인산염의 존재시 호화도가 높은 값을 보인다고 하였다.

또한 인산염은 밥의 노화속도를 억제하는 효과가 있는 것으로 보고^(5,6)되어 있다.

본 연구에서는 축합인산염이 쌀 전분 현탁액의 리올로지적 성질에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

본 실험의 재료는 멧쌀로서 일반계인 아끼바레와 다수계인 밀양30호를, 찰쌀로서 일반계 찰쌀을 사용하였다. 시료 벼는 1982년 충청남도 아산군 염치면에서 생산된 것으로서, 현미로 한 다음 Satake 시험 도정기를 사용하여 무게비로 8%까지 도정하였다.

인산염은 sodium polyphosphate 85%, sodium hexametaphosphate 7% 및 potassium polyphosphate 8%로 이루어진 축합인산염의 혼합제제로서 주식회사 서도화학의 제품을 사용하였다.

축합인산염의 혼합제제(이하 인산염)의 P₂O₅ 함량은 67% 이었다.

전분의 분리

쌀을 Wiley mill로 60mesh로 분쇄하고 Waring blender를 이용하여 증류수로 전분을 추출하였다. 이를 4°C에서 하룻밤 방치하여 회수된 전분을 2% NaOH 용액에 침지하여 4°C에 보관하였다.

알카리 처리를 4~5회 반복하여 단백질을 제거하고 증류수로 중성이 될때까지 전분을 씻은 다음, 실온에서 2일간 말리고 80mesh로 쳐서 전분시료로 하였다.

전분의 일반성분은 멧쌀 및 찰쌀 모두 질소 0.01%, 조지방 0.05% 및 회분 0.11%이었다.

전분현탁액의 리올로지 측정

시료 전분 또는 시료 전분과 인산염에 증류수를 가하여 5% 농도의 현탁액을 만들고, 액의 온도가 30~70°C로 될때까지 열평형시켜 전분 현탁액 시료로 하였다. 인산염을 첨가하는 경우에는 미리 물에 녹인 인산염을 0.3

% (w/w) 되게 첨가 사용하였다.

쌀 전분 현탁액의 리올로지 특성의 측정은 모세관 점계도를 사용하여 행하였으며, 그 개략도는 그림 1과 같다. 이 장치는 눈금이 그려져 있는 2개의 시료용기(250 ml)를 stainless steel (안지름 0.0912cm, 길이 30.0 cm)으로 연결하여 항온 수조에 넣은 것이며, 측정은 다음과 같이 행하였다. 즉, 일평형시킨 일정량의 시료용기에 넣고 온도범위 30~70°C를 유지하면서 진공펌프로 시료 용기사이의 압력차가 7~38cmHg가 되도록 변화시키고 시료의 일정량을 유동시키는데 요하는 시간을 측정하여 행하였다.

리올로지 특성값의 계산

시료 전분액의 리올로지 특성값은 다음 Herschel Bulkley 식⁽⁷⁾으로 부터 구하였다.

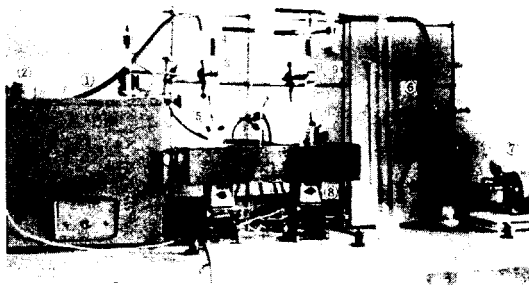
$$\gamma = \left(\frac{1}{b}\right)^{\frac{1}{n}} (\tau - \tau_0)^{\frac{1}{n}}$$

또는

$$\tau = b\gamma^n + \tau_0$$

여기서 γ 는 전단속도 (shear rate) (sec⁻¹), b는 점조도지수 (consistency index, *dyne · secⁿ / cm²*), τ 는 전단응력 (shear stress, *dyne / cm²*), τ_0 는 항복응력 (yield stress, *dyne / cm²*)이며, n는 유동거동지수 (-)이다.

접계도로 실측된 압력차의 변화는 글리세린 용액을 이용하여 보정⁽⁸⁾하고, 리올로지 특성값을 비선형최소자승법을 이용한 컴퓨터 프로그램⁽⁹⁾을 사용하여 IBM 360 컴퓨터로 산출하였다.



- ① Water bath
- ② Circulation pump
- ③ Condenser
- ④ Three-way cork
- ⑤ Cylindrical chamber linked by capillary tube
- ⑥ Manometer
- ⑦ Vacuum pump
- ⑧ Magnetic stirrer
- ⑨ Buffer container

Fig. 1. Experimental apparatus for the measurement of viscometric parameters of rice starch suspensions

결과 및 고찰

쌀전분 현탁액의 유동거동

쌀 전분 현탁액의 유동 특성을 규명하기 위하여 아끼바레, 밀양30호 및 참쌀 전분의 5% 현탁액을 30~70°C 범위의 일정한 온도에서 유동거동을 측정된 결과는 각각 그림 2~4와 같다. 아끼바레 및 밀양30호 전분은 측정온도 60°C 이하에서는 체적유량 Q와 관벽에서의 전단응력 τ_w 사이에 비직선적인 관계를 보였으나 (그림 2 및 3), 참쌀 전분은 측정온도 55°C 이하에서 비직선적인 관계를 보였다(그림 4). 이 결과는 일반계쌀 전분은 60°C 이하에서 참쌀전분은 55°C 이하에서 비뉴톤 유체의 거동을 나타냄

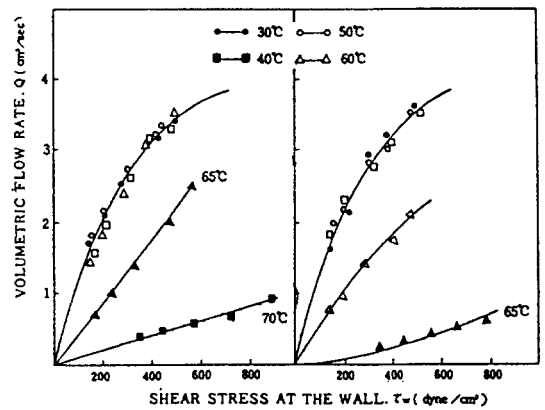


Fig. 2. Volumetric flow rate against shear stress at the wall of 5% Akibare rice starch suspension in the absence (left) or presence (right) of phosphate

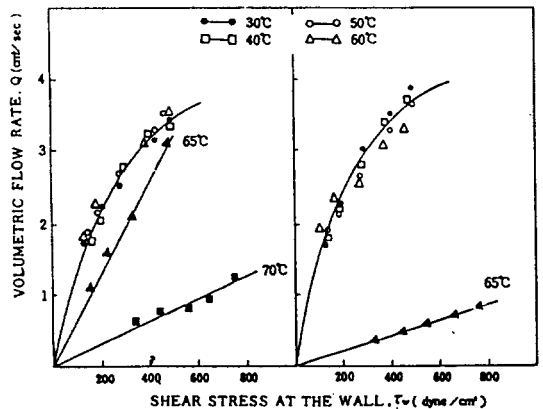


Fig. 3. Volumetric flow rate against shear stress at the wall of 5% Milyang 30 rice starch suspension in the absence (left) or presence (right) of phosphate

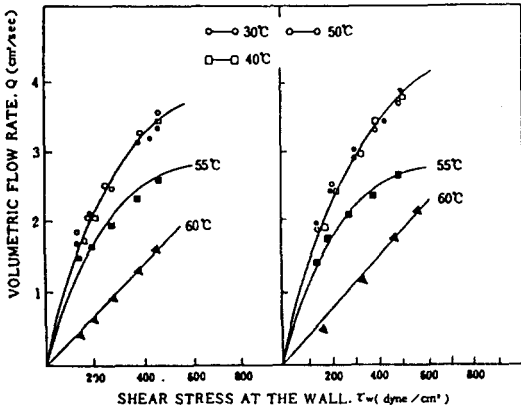


Fig. 4. Volumetric flow rate against shear stress at the wall of 5% waxy rice starch suspension in the absence (left) or presence (right) of phosphate

을 가르킨다. 그러나 아끼바레 및 밀양30호 전분은 65°C 이상에서 (그림2 및 3), 찹쌀 전분은 60°C에서(그림4), 체적유량과 관벽에서의 전단응력 사이에는 직선적인 관계를 보여 뉴톤 유체의 거동을 나타내었다.

한편 인산염이 첨가된 아끼바레 전분 현탁액은 60°C 이상에서 전단응력의 증가에 따라 체적유량이 크게 감소하였으나 (그림 3), 찹쌀 전분의 경우에는 체적유량의 감소는 미미하였다(그림 4).

이 결과는 쌀 전분의 호화중 인산염은 쌀 전분의 종류에 따라 다르게 적용함을 가르킨다고 볼 수 있다.

그림2~4의 자료로부터 비선형 최소자승법으로 리올로지 특성값을 산출한 결과는 표1~3과 같다. 대조구 및 인산염 처리구에서 모두 유동거동 지수값은 아끼바레 및 밀양30호 전분의 경우(표 1 및 2)에는 30~60°C에서, 찹쌀 전분의 경우(표 3)에는 30~55°C에서 평균 1.18로서 1보다 큰 값을 보였다. 그러나 이들 온도이상에서는 유동거동 지수값이 1이하의 값을 나타내었으며, 멥쌀 전분의 경우는 인산염의 첨가로 더 작아지는 경향이였다.

한편 항복응력 값은 시료전분 모두 인산염 첨가 유무에 관계없이 0에 가까운 값을 보였다.

따라서 쌀 전분은 30~65°C의 범위에서는 인산염의 첨가 유무에 관계없이 항복응력이 존재하지 않음을 알 수 있다. 이들⁽¹⁰⁾도 5% 아끼바레 전분 현탁액 및 호화액의 항복응력은 무시할수 있다고 보고하였다. '취 전분의 경우에도 저농도 (2~4%)에서는 30~65°C의 범위에서 항복응력이 존재하지 않는 것으로 보고되어 있다.⁽¹¹⁾ 유동거동 지수값 및 항복응력 값을 고려할때 멥쌀 전분은 30~60°C에서 (표 1 및 2), 찹쌀 전분은 30~55°C에서 (표3) 인산염의 첨가 유무에 관계없이 유동거동 지수값이 1

Table 1. Viscometric constants of 5% Akilbare rice starch suspension in the absence or presence of phosphate

Treatment	Measuring temperature (°C)	Flow behavior index, s (-)	Consistency index, b (dyne. sec/cm ²)
Control	30	1.20	0.027
	40	1.16	0.022
	50	1.16	0.027
	60	1.14	0.025
	65	1.00	0.134
	70	1.00	0.580
	With P	30	1.15
40		1.18	0.028
50		1.19	0.024
60		1.05	0.046
65		0.85	2.397

Yield stress was negligible

Table 2. Viscometric constants of 5% Milyang 30 rice starch suspension in the absence or presence of phosphate

Treatment	Measuring temperature (°C)	Flow behavior index, s (-)	Consistency index, b (dyne. sec/cm ²)
Control	30	1.20	0.027
	40	1.18	0.022
	50	1.16	0.027
	60	1.20	0.025
	65	1.02	0.134
	70	1.00	0.580
	With P	30	1.22
40		1.22	0.028
50		1.19	0.024
60		1.16	0.046
65		0.96	2.397

Yield stress was negligible

보다 크며 항복응력이 0이므로, 델라탄트 유체의 거동이 보임을 알 수 있다. 그러나 멥쌀 전분은 65°C에서 (표 1 및 2), 찹쌀 전분은 60°C에서 (표 3) 유동지수 값이 1보다 작은 값을 보여 의가소성 유체의 거동을 보였다.

이들^(10,12)은 5% 아끼바레 전분의 경우 호화는 60°C 이상에서 시작된다고 하였으며, 가열 온도의 증가에 따라

Table 3. Viscometric constants of 5% glutinous rice starch suspension in the absence or presence of phosphate

Measuring Treatment	Measuring temperature (°C)	Flow behavior index, s	Consistency index, b (dyne. sec/cm ²)
Control	30	1.19	0.029
	40	1.18	0.028
	50	1.18	0.028
	55	1.16	0.036
	60	0.94	0.075
	With P	30	1.18
40		1.18	0.023
55		1.18	0.028
60		0.96	0.179

Yield stress was negligible

s의 역수값으로 나타낸 유동거동 지수값은 점차 증가한다고 보고하였다. 또한 칬 전분(6%)의 경우에도 65°C에서 역시 s의 역수값으로 나타낸 유동거동 지수값이 1보다 작은 값을 보여, 온도가 올라가면 딜라탄트 유체에서 의가소성 유체로 전환된다고 하였다.⁽¹¹⁾

Kubota 등⁽¹³⁾은 밀, 옥수수, 감자 및 고구마 전분의 호화액(3~5%)의 경우 유동거동 지수값은 전분의 종류에 관계없이 1.2~1.4라고 보고하였다. 이상의 연구자들의 결과를 보면 전분의 유동거동 지수값은 전분의 호화진행과 밀접한 관계를 보임을 알 수 있다.

따라서 인산염의 첨가로 맵쌀 전분의 의가소성이 증가되는 현상을 보인 것은 (표 1 및 2), 인산염에 의하여 호화가 촉진되었음을 의미한다고 볼 수 있다.

그러나 칬쌀 전분의 경우에는 인산염의 호화 촉진 효

과가 미미하였다(표 3). 대체로 X-ray 회절법에 의한 전분의 호화도의 변화의 결과⁽⁴⁾와 일치하는 경향이었다.

점조도 지수 값은 맵쌀 전분의 경우 65°C 이후부터 (표 1 및 2), 칬쌀 전분의 경우 60°C 이후부터 (표 3) 증가하여, 유동거동 지수값의 변화와 비슷한 경향을 보였으나, 이의 온도 의존성은 유동거동 지수 값보다도 더욱 현저한 경향을 나타내었다.

점조도 지수 값의 온도 의존성

일반적으로 점조도 지수 값은 온도에 크게 영향을 받으며,^(9,13) 점조도 지수 값의 온도 의존성을 명확하게 알아보기 위하여 s의 평균값을 사용하여 점조도 지수 값을 재 산출하였으며, 그 결과는 표4와 같다.

이 표에서 보는 바와 같이 점조도 지수 값은 온도에 크게 영향을 받아 온도 증가에 따라 증가하였다.

점조도 지수 값은 쌀⁽¹²⁾ 및 칬⁽¹¹⁾ 전분에서도 호화과정과 밀접한 관계를 보이는 것으로 알려져 있다. 따라서 표4의 결과를 보면 인산염은 아끼바레 전분의 경우 60°C에서, 밀양30호 전분의 경우 65°C에서 전분의 호화에 영향을 미침을 알 수 있다.

아끼바레 전분의 점조도 지수 값과 절대온도의 역수와의 관계는 그림5와 같이 인산염의 첨가 유무에 관계없이 기울기가 서로 다른 두개의 직선관계를 보여 Arrhenius 식으로 설명할 수 있음을 보였다. 밀양30호 및 칬쌀 전분도 아끼바레 전분과 같은 경향을 보였다.

직선의 기울기로부터 구한 활성화 에너지 (activation energy)는 표5와 같다. 대조구에서는 온도범위가 30~50°C의 경우 활성화 에너지 값은 0.88~1.45 kcal/mole 으로서, 이들⁽¹⁰⁾의 결과와 비슷한 값을 보였다. 그러나 60~65°C에서의 활성화 에너지 값은 46~73 kcal/mole 으로서 이들⁽¹⁰⁾의 결과(25kcal/mole)보다 높은 값을 보였다. 이는 본 실험에서 전분현탁액을 열평형시키는 동안

Table 4. Consistency index of 5% rice starch suspensions in the absence or presence of phosphate

Temperature (°C)	Akibare		Milyang 30		Waxy	
	Control	With P	Control	With P	Control	With P
30	0.021	0.019	0.021	0.018	0.020	0.020
40	0.023	0.021	0.022	0.021	0.020	0.020
50	0.023	0.022	0.024	0.021	0.022	0.022
55	—	—	—	—	0.028	0.028
60	0.026	0.041	0.024	0.028	0.080	0.222
65	0.135	2.445	0.121	0.687	—	—
70	0.606	—	0.341	—	—	—

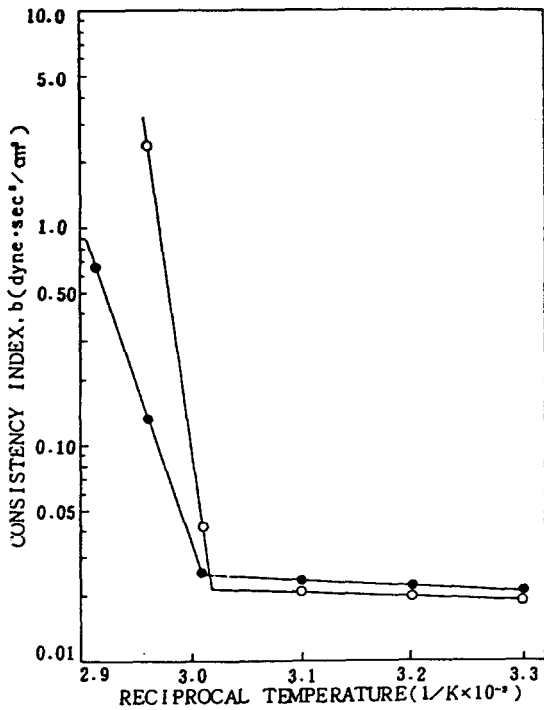


Fig. 5. Effect of temperature on consistency index of 5% Akibare rice starch suspension in the absence (●) or presence (○) of phosphate

수반되는 호화현상에 기인하는 것으로 생각된다.

Christianson과 Bagley⁽¹¹⁾는 옥수수 전분의 가열에 따른 겔보기 점도의 증가는 팽윤된 입자의 용적율(volume fraction)과 밀접한 관계가 있다고 보고하였다. 따라서 60~65°C 근처에서 활성화 에너지 값의 급격한 증가는 전분의 초기 호화과정, 입자의 팽윤과 밀접한 관계를 갖는 것으로 생각된다.

이상의 결과를 토대로 할때, 인산염 첨가시 활성화 에너지 값이 증가되는 현상(표5)은 인산염과 전분의 상호 작용에 의하여 호화속도가 촉진되는 것으로 판단된다.

그러나 찹쌀 전분의 경우, 인산염의 호화도에 큰 영향을 주지 않았으며,⁽¹²⁾ 인산염에 의하여 의가소성이 크게 증가되지 않는 사실(표3)을 감안할때, 인산염의 첨가시 활성화 에너지 값이 증가된 것은 흥미있는 현상으로 볼 수 있다. 이러한 결과는 인산염이 아밀로펙틴과의 작용이 서로 다르기 때문인 것으로 생각된다. Kim과 Kim^(5,6)은 인산염이 쌀밥의 노화속도에 미치는 영향에 관한 연구에서 인산염은 아밀로스에 작용한다고 추정하였다. 그러나 인산염과 전분의 구성 성분과의 작용에 대하여는 앞으로 더 깊이 연구되어야 할 과제이다.

Table 5. Flow activation energy of 5% rice starch suspensions in the absence or presence of phosphate

Starch	Treatment	Flow activation energy (kcal/mole)	
		30°C - 50°C	60°C - 65°C
Akibare	Control	0.88	73.68
	With P	1.42	182.89
Milyang 30	Control	1.30	72.37
	With P	1.45	143.16
Waxy	Control	0.92	45.57*
	With P	0.92	89.88*

*Measuring temperature range of 55°C~60°C

요 약

쌀 전분현탁액(5%)의 리올로지 특성을 모세관 점도계를 이용하여 조사하였다. 멥쌀 전분은 30~60°C에서, 찹쌀 전분은 30~55°C에서 인산염의 첨가 유무에 관계없이 항복응력이 없는 팽창유체(dilatant fluid)의 거동을 보였다. 그러나 멥쌀 전분은 65°C에서, 찹쌀 전분은 60°C에서 의가소성 유체의 거동을 보였다. 인산염의 첨가시 멥쌀 전분은 의가소성이 증가하는 현상을 보인 반면, 찹쌀 전분의 경우에는 뚜렷한 증가를 보이지 않았다. 온도 30~50°C의 경우 전분현탁액의 유동의 활성화 에너지는 0.88~1.45 kcal/mole이었으나, 60~65°C의 경우에는 멥쌀 전분이 약 73 kcal/mole, 찹쌀 전분이 45.57 kcal/mole이었다. 인산염의 첨가시에는 89.89~182.89 kcal/mole이었으며, 아끼마레가 가장 높은 값을 찹쌀이 가장 낮은 값을 보였다.

문 헌

- DeMan, J.M. and Melnychyn, P: *Symposium: Phosphates in Food Processing*, The Avi Publishing Co., Inc., Westort, CT (1971)
- Ellinger, R.H.: *Handbook of Food Additives*, Furia, T.E. (ed.), The Chemical Rubber Co., Cleveland, OH (1972)
- Nara, S., Maeda, I, and Tsujino, T.: *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **38**, 356 (1964)
- Kim, I.H., Kim, S.K. and Lee, K.H.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **17**, 5 (1985)
- Kim, I.H. and Kim, S.K.: *Cereal Chem.*, **61**, 91 (1984)
- Kim, I.H. and Kim, S.K.: *J. Food Sci.*, **49**, 660 (1984)

7. Sherman, P.: *Industrial Rheology*, Academic Press, New York, N.Y. (1970)
8. Ram, A. and Tamir, A.: *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 47 (1964)
9. 이신영 : 연세대학교 박사학위 논문(1982)
10. 이신영, 변유량, 조형용, 유주현, 이상규 : 한국식품과학회지, **16**, 29(1984)
11. 김관, 윤한교, 김성곤, 이신영 : 한국식품과학회지, **16**, 273(1984)
12. 이신영, 조형용, 김성곤, 이상규, 변유량 : 한국식품과학회지, **16**, 273(1984)
13. Kubota, K., Hosokawa, Y., Suzuki, K. and Hosaka, H.: *J. Fac. Fish. Anim. Husb., Hiroshima Univ. (Japan)*, **17**, 1 (1978)
14. Christianson, D.D. and Bagley, E.B.: *Cereal Chem.*, **60**, 116 (1983)

(1987년 2월 17일 접수)