

## 인산염이 쌀 전분 호화액의 리올로지에 미치는 영향

김 일환·김 성곤\*·이 신영\*\*

주식회사 서도화학 기업부설 연구소, \*단국대학교 식품영양학과

\*\*강원대학교 발효공학과

## Effect of Phosphate on Rheological Properties of Gelatinized Rice Starch Solution

Il-Hwan Kim, Sung-Kun Kim\* and Shin-Young Lee\*\*

Institute of Food and Chemical, Seo-Do Chemical Co., Ltd., Seoul

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

\*\* Department of Fermentation Engineering Kangweon National University, Chuncheon

### Abstract

Rheological properties of gelatinized rice starch solutions (5%) were examined with a Brookfield viscometer. Gelatinized rice starch solutions showed pseudoplastic flow having yield stress, i.e., Binghamplastic flow behavior. The yield stress of gelatinized rice starch solutions was reduced by the phosphate. Phosphate increased the pseudoplasticity of gelatinized nonwaxy rice starch solutions, but decreased that of gelatinized waxy rice starch solution. The yield stress of gelatinized nonwaxy rice starch solutions held for one hour at 90°C was slightly decreased, but that of waxy starch solution was reduced by 10-fold. Phosphate reduced the yield stress for both gelatinized nonwaxy and waxy rice starch solutions. Phosphate decreased the consistency index, but did not affect the flow behavior index of the gelatinized rice starch solutions.

### 서 론

인산염과 전분과의 상호작용을 이해하기 위한 연구의 일환으로 전보<sup>(1)</sup>에서 저자들은 인산염이 쌀 전분 혼탁액(5%)의 리올로지에 미치는 영향을 검토하였다. 인산염은 맵쌀 전분의 의가소성을 증가시켰으나, 찹쌀 전분에는 영향을 주지 않았으며, 전분 혼탁액의 유동의 활성화에너지는 증가시키는 효과를 보였다.

본 연구에서는 인산염이 쌀전분 호화액의 리올로지적 거동 및 열안전성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 실험에 사용한 쌀은 맵쌀로서 일반계인 아끼바래와 다수계인 밀양30호, 찹쌀로서 일반계 찹쌀이었다.

전분은 전보<sup>(1)</sup>에서 사용한 것과 같은 것이었다. 인산염은 전보<sup>(1)</sup>와 같은 축합인 산염의 혼합체제(이하 인산염)를 사용하였으며, 인산염을 첨가하는 경우에는 미리 물에 녹인 인산염을 0.3% (w/w) 되게 첨가하였다.

#### 전분호화액의 조제

시료 전분에 중류수를 가하여 5%농도의 혼탁액을 만들고 이를 끓는 물 중탕에서 일정속도로 가열하면서 액의 온도가 90°C에 도달할 때까지 가열 호화시켰다. 호화액을 열음물에서 3분이내에 25°C로 냉각한 다음 측정 시료로 하였다.

#### 리올로지 특성의 측정

시료액의 리올로지 특성의 측정은 Brookfield 점도계(Model LVT)를 사용하여 행하였다. 즉, 일정량의 시료를 UL Adaptor ( $D=2.755\text{cm}$ ,  $L=9.07\text{cm}$ )에 넣고 항온 수조를 사용하여 25°C를 유지하면서 회전 속도를 0.025–0.5 rps로 변화시키고 일정시간 유지시킨 후의 토오크(torque)를 측정하였다. 토오크는 점도계 회전판 눈금판에 6.737을 곱하여 구하였다.<sup>(2)</sup> 사용한 Spindle은 4번 ( $R=0.159\text{cm}$ ,  $L=3.157\text{cm}$ )이었다.

#### 리올로지 특성값의 계산

시료액의 리올로지 특성값은 Herschel-Bulkley식<sup>(3)</sup>을 적용하여 구하였다. 항복응력( $\tau_y$ )을 갖는 유체의 경우 리올로지 특성값과 점도계의 회전속도 및 토오크 사이에는 다음의 관계가 성립한다.<sup>(4)</sup>

$$2\pi N \left(\frac{b}{\tau_y}\right)^{\frac{1}{s}} = \int_{R_1}^{R_2} \left(\frac{A}{2\pi R^2 \tau_y L} - 1\right)^{\frac{1}{s}} \frac{dR}{R} \quad \dots\dots\dots(1)$$

$$R_2 = \sqrt{A/2\pi \tau_y L} \quad \dots\dots\dots(2)$$

여기에서  $N$ 은 회전속도( $rps$ ),  $A$ 는 회전우력( $dyne/cm^2$ ),  $L$ 은 시료액에 참기는 Spindle의 표선거리( $cm$ ),  $R_1$ 은 Spindle의 반지름( $cm$ ),  $R_2$ 는 중심으로부터 흐름의 속도가 0이 되는 점까지의 거리, 즉 항복응력과 전단응력값이 같아지는 점이다.

전단응력과 전단속도는 각각  $A/L$  및  $N$ 에 비례하므로  $\sqrt{A/L}$ 와  $\sqrt{N}$ 의 관계로부터  $\sqrt{N}=0$ 에서의 절편값  $\sqrt{(A/N)_0}$ 을 구하고 식(3)으로부터 항복응력  $\tau_y$ 를 구하였다.<sup>(4)</sup>

$$\tau_y = (A/L)_0 \frac{1}{2\pi R_1^2} \quad \dots\dots\dots(3)$$

한편 전단속도는 회전속도에 비례하므로 다음의 식(4)가 성립한다.<sup>(4)</sup>

$$\dot{\gamma} = kN = \left(\frac{1}{2\pi R_1^2 \tau_y L} - 1\right)^{\frac{1}{s}} \left(\frac{\tau_y}{b}\right)^{\frac{1}{s}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

여기에서  $K$ 는 비례상수이다.

유동거동지수( $s$ )는 식(4)의 양변에 대수를 취하고  $\log N$ 과  $\log \left(\frac{A}{2\pi R_1^2 \tau_y L} - 1\right)$ 의 직선의 기울기로부터 구하였다. 점조도지수( $b$ )값은 앞에서 구한  $\tau_y$ 와  $s$  값을 식(1)에 대입하여 구하였다.

식(1)의 적분값은 Simpson의 법칙을 적용하여 APPLE II 컴퓨터로 구하였다.

점도계의 회전속도에 따른 전단속도는  $b$ ,  $s$  및  $\tau_y$ 값을 사용하여 식(4)로부터  $k$ 를 구하여 결정하였으며, 전단응력은 식(5)로부터 구하였다.

$$\tau = A/2\pi R_1^2 L \quad \dots\dots\dots(5)$$

## 결과 및 고찰

### 리올로지적 거동

쌀 전분 호화액의 리올로지적 거동을 살펴보기 위하여 아끼바레, 밀양 30호 및 찹쌀 전분의 호화액에 대하여 전단응력과 전단속도와의 관계를 조사한 결과는 그림1과 같다. 3가지 시료 모두 전단응력과 전단속도와의 관계는 원점을 지나지 않는 비직선 관계를 보였다. 쌀(아끼바레) 전분(3~9%),<sup>(5)</sup> 찹쌀 전분(0.2~1.

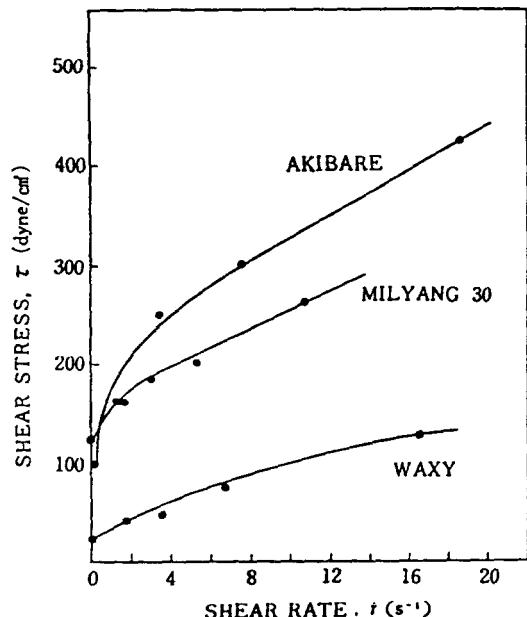


Fig. 1. Plot of shear stress against shear rate of 5% gelatinized rice starch solutions

0%)<sup>(6)</sup> 및 밤 전부(1.2~1.8%)<sup>(7)</sup> 호화액도 비뉴تون 유체로 보고되고 있다. 그림1의 결과를 보면 맵쌀 전분과 찹쌀 전분은 서로 다른 양상을 보였다. 즉, 맵쌀 전분 호화액의 전단응력은 전단속도가 증가함에 따라 그 증가율이 서로 다른 기울기로 급격히 증가하는 경향을 보였다. 그러나 찹쌀 전분 호화액의 경우에는 전단속도의 증가에 따라 전단응력은 거의 일정한 기울기로 완만히 증가하는 경향을 보였다. 따라서 그림1의 결과는 맵쌀과 찹쌀 호화액의 점성거동은 상당히 다름을 가르키며, 특히 아끼바레와 밀양 30호 전분 호화액도 서로 다른 경향을 보인 것은 맵쌀 사이에도 품종간의 차이에 따라 호화액의 리올로지적 거동과 다름을 가르친다고 볼 수 있다. 한편 항복응력 값은 아끼바레가 101.9, 밀양30호가 121.2  $dyne/cm^2$ 이었으며, 찹쌀 전분 호화액은 20.4  $dyne/cm^2$ 으로 맵쌀 전분 호화액보다 훨씬 낮은 값을 보였다.

맵쌀 및 찹쌀 전분 호화액 시료의 전단응력 값에서 항복응력 값을 뺀 차이값 ( $\tau - \tau_y$ )에 대한 전단속도의 관계를 양대수 좌표에 표시한 결과는 그림2와 같고, 인산염을 첨가한 아끼바레 전분의 경우의 결과는 그림3~5와 같다.

이들 그림에서 명백히 볼 수 있는 바와 같이 인산염의 첨가에 관계없이 시료 모두 직선관계를 보이고 있으므로, 쌀 전분 호화액의 리올로지적 거동은 Herschel-Bulkley의 유동모형식<sup>(3)</sup>에 따르는 것을 확인

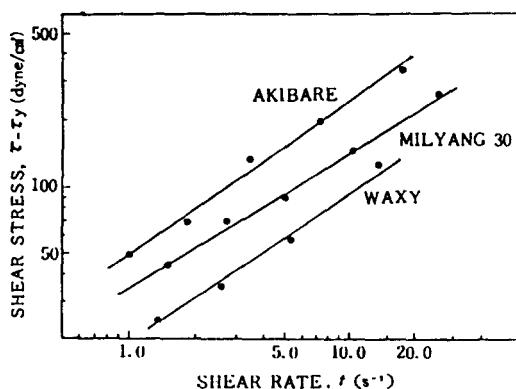


Fig. 2. Plot of log shear stress against log shear rate of 5% gelatinized rice starch solutions

할 수 있었다. 그림 3-5의 결과로부터 리올로지 특성 값을 구한 결과는 표 1과 같다.

유동 거동 지수 값은 시료 전분 모두 1보다 작은 값을 보였고, 항복응력은  $20.4\text{--}121.2 \text{ dyne/cm}^2$ 이었다. 따라서 표 1의 결과는 쌀(멥쌀 및 참쌀)전분 호화액은 항복응력을 갖는 의가소성 유체, 즉 빙행의 가소성 유체임을 가르킨다. 이것은 쌀, <sup>(5,6,8,9)</sup> 죽<sup>(10)</sup> 및 밤<sup>(7)</sup> 전분 호화액의 리올로지적 연구 결과와 잘 일치하는 결과이었다.

점조도 지수 값은 아끼바레 전분이 가장 높았으며, 참쌀 전분이 가장 낮은 결과를 보였다. 일반적으로 침쌀 전분의 아밀로 글라프에 의한 호화양상을 보면 침쌀 전분은 맵쌀 전분에 비하여 낮은 온도에서 호화되며, <sup>(11)</sup> 최고점도는 높은 경향<sup>(11,12)</sup>을 보이나, 열 및 Shear force에 약하여 상대적인 breakdown이 높은 것으로 알려져 있다. <sup>(12,13)</sup> 따라서 참쌀 전분 호화액의 점조도 지수 값이 낮은 이유는 참쌀 전분은 호화과정

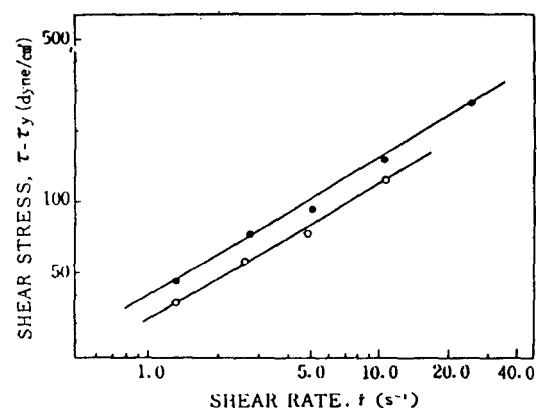


Fig. 4. Plot of log shear stress against log shear rate of 5% gelatinized Milyang 30 rice starch solution in the absence (●) or presence (○) of phosphate

중 열에 의한 breakdown에 의하여 입자붕괴 정도가 커서 점성유동이 큰데 기인하는 것으로 생각된다. 한편 인산염의 첨가시는 쌀 전분 호화액의 항복응력 값은 현저히 감소 하였다. 따라서 인산염은 쌀 전분 호화액의 초기 흐름을 쉽게하는 것을 알 수 있다. 점조도 지수 값은 맵쌀 전분 호화액의 경우에는 인산염에 의하여 감소되는 경향을 보인 반면, 참쌀 전분 호화액의 경우에는 다소 증가하는 경향을 보여 오히려 정도 안정의 효과가 있음을 보였다.

한편 유동거동 지수 값은 맵쌀 전분 호화액의 경우 인산염에 의하여 감소하여 의가소성이 강해진 반면, 참쌀 전분 호화액의 경우에는 반대의 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 인산염이 맵쌀 전분과 참쌀 전분의 호화에 미치는 영향이 서로 다름을 가르친다고 볼 수 있다. 표 1의 결과는 X-ray회절법에 의한 전분의 호화

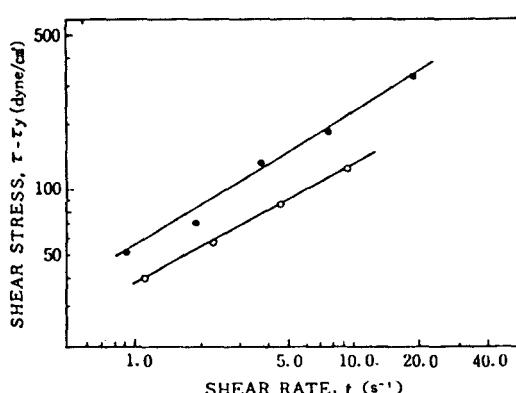


Fig. 3. Plot of log shear stress against log shear rate of 5% gelatinized Akibare rice starch solution in the absence (●) or presence (○) of phosphate

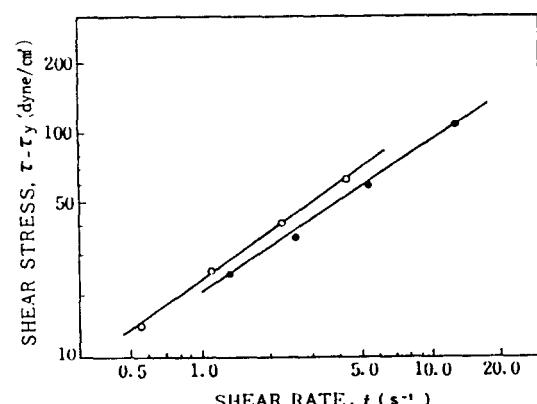


Fig. 5. Plot of log shear stress against log shear rate of 5% gelatinized waxy rice starch solution in the absence (●) or presence (○) of phosphate

**Table 1. Rheological parameters of 5% gelatinized rice starch solutions in the absence or presence of phosphate**

Starch		$\tau_y$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	b (dyne.sec <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	s
Akibare	Control	101.9	52.0	0.65
	With P	80.4	37.4	0.65
Milyang 30	Control	121.2	37.8	0.57
	With P	88.5	32.2	0.54
Waxy	Control	20.4	17.2	0.64
	With P	8.0	21.4	0.72

도<sup>(14)</sup> 및 전분 호화중의 리올로지 거동<sup>(11)</sup>의 결과와 비슷한 경향이었다.

#### 전분 호화액의 열 안정성

전분은 가열 온도 및 가열 시간에 따라 리올로지적 거동이 크게 영향을 받게 되며, 열처리에 따른 리올로지 특성의 안정성은 레토르트(retort)식품등에 전분을 이용하는 경우에 매우 중요한 성질의 하나로 알려져 있다.<sup>(15)</sup>

시료 전분(5%)을 호화시킨 다음 90°C에서 1시간 유지한 후의 리올로지 특성 값을 측정한 결과는 표2와 같다. 호화한 다음 열처리를 행하지 않은 표1의 결과와 비교해 보면, 항복응력 값은 아끼바레의 경우에는 다소 증가한 경향을 보였으나, 밀양30호 및 찹쌀의 경우에는 감소하였다.

특히 찹쌀 전분은 90°C에서 1시간 열처리에 의하여 항복응력 값이 10배 정도 감소하였다. (표1 및 2)

전분 호화액의 항복응력 값에 영향을 주는 인자로는 분자적 또는 구조적 요소 즉, 전분 입자간의 비특이적 상호작용이나 물리적인 entanglement 및 2차적인 입자 또는 분자간의 그물구조 형성 능력등이 알려져

있다.<sup>(16)</sup> 인산염의 첨가시는 항복응력 값은 맵쌀 및 찹쌀 전분 모두 감소하였으며, 그 감소 정도는 아끼바레 전분의 경우가 가장 현저하였다.

항복응력 값이 인산염에 의하여 크게 감소한 사실은 인산염의 효과는 전분에 따라 다르다는 것을 가르킨다고 볼 수 있다.

점조도 지수 값도 항복응력과 마찬가지로 인산염의 첨가시 감소하는 경향이었으나, 밀양30호 및 찹쌀 전분의 경우에는 대조구와 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 유동거동 지수 값은 인산염의 첨가시 큰 영향을 받지 않음을 보였다.

#### 요 약

쌀 전분 호화액(5%)의 리올로지 특성을 Brookfield 점도계로 조사하였다. 전분 호화액은 Herschel-Bulkley의 유동모형식으로 설명할 수 있었으며, 항복응력을 갖는 의가소성 유체(즉, 빙햄의가소성 유체)의 거동을 보였다. 인산염의 첨가시 쌀 전분 호화액의 항복응력 값은 현저히 감소하였다. 맵쌀 전분 호화액의 경우 인산염에 의하여 의가소성이 강해지는 현상을 보였으나, 찹쌀 전분 호화액의 경우에는 반대의 경향을 보였다. 전분 호화액을 90°C에서 1시간 유지한 경우 맵쌀 전분 호화액의 항복응력 값은 다소 감소하였으나, 찹쌀 전분 호화액은 10배 정도 감소하였다. 그러나 인산염의 첨가시에는 시료 전분 모두 항복응력 값이 감소하였으며, 그 정도는 아끼바레 전분 호화액이 가장 현저하였다. 또 인산염은 쌀 전분 호화액의 유동거동지수 값에는 영향을 주지 않았으나, 점조도 지수 값을 감소시켰다.

#### 문 헌

1. 김일환, 김성곤, 이신영 : 한국식품과학회지, 19, 239 (1987)
2. Wood, J.H., Catacalos, G. and Liberman, S.V.: *J. Pharmaceutical Sci.*, 52, 296 (1963)
3. Sherman, P.: *Industrial Rheology*, Academic Press, New York, N.Y. (1970)
4. Charm, S.E.: *J. Food Sci.*, 28, 107 (1963)
5. 이신영, 변유량, 조형용, 유주현, 이상규 : 한국식품과학회지, 16, 29 (1984)
6. 김영숙, 김주봉, 이신영, 변유량 : 한국식품과학회지, 16, 11 (1984)
7. 박영희, 김성곤, 이신영, 김주봉 : 한국식품과학회

**Table 2. Rheological parameters of 5% gelatinized rice starch solutions in the absence or presence of phosphate after holding at 90°C for 1 hr**

Starch		$\tau_y$ (dyne/cm <sup>2</sup> )	b (dyne.sec <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	s
Akibare	Control	128.5	54.1	0.57
	With P	68.7	26.3	0.53
Milyang 30	Control	97.3	36.8	0.54
	With P	71.2	35.6	0.58
Waxy	Control	2.5	22.2	0.80
	With P	1.6	19.4	0.83

- 지, 16, 314(1984)
8. 이신영, 조형용, 김성곤, 이상규, 변유량: 한국식품과학회지, 16, 273(1984)
9. 김주봉, 김영숙, 이신영, 변유량: 한국식품과학회지, 16, 451(1984)
10. 김관: 충남대학교 박사학위 논문(1984)
11. 김형수, 강옥주, 윤계순: 한국농화학회지, 26, 211(1983)
12. Slder, A.L. and Schoch, T.J.: *Cereal Sci. Today*, 4, 20C (1959)
13. Bhattacharya, K.R. and Sowbhagya, C.M.: *J. Food Sci.*, 44, 797 (1979)
14. Kim, I.H., Kim, S.K. and Lee, K.H.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, 17, 5 (1985)
15. Zobel, H.F.: in *Starch: Chemistry and Technology*, Whistler R.L., Bemiller, J.N. and Paschall, E.F.(ed.), Academic Pres, Florida, Chap. 9 (1984)
16. Rha, C.K.: *Food Technol.*, 32, 77 (1978)

(1987년 4월 15일 접수)