

옥수수 전분 호화액의 리올로지 특성

김주봉·이신영*·김성곤**

제일제당(주), *강원대학교 발효공학과, **단국대학교 식품영양학과

Rheological Characteristics of Thermal Gelatinized Corn Starch Solution

Ju-Bong Kim, Shin-Young Lee* and Sung-Kon Kim**

Cheil Foods & Chemicals Inc.

*Department of Fermentation Engineering, Kangweon National University

**Department of Food Science and Nutrition, Dankook University

Abstract

The rheological properties of commercial corn starch solutions at various concentrations(4~9%) and temperatures(30~60°C) were investigated. The rheological behavior of corn starch solutions was illustrated by Herschel-Bulkley equation and exhibited pseudoplastic behavior with yield stress. The degree of pseudoplasticity of starch solution increased as the starch concentration increased but was independent on temperature. Apparent viscosity and yield stress of starch solutions were exponentially dependent on concentration and temperature. The critical concentrations for sol-gel transition and for the onset of close-packing of the starch granules were 6.22~6.52 and 2.68~2.78%, respectively.

Key words: corn starch, rheological property

서 론

옥수수는 비교적 값이 저렴하고 안정공급이 가능하여 전분의 주요 소재로서 널리 이용되고 있다⁽¹⁻³⁾. 옥수수 전분의 주요 용도는 물엿, 포도당 등 전분당의 제조원료, 각종 식품의 점조제, 제지공업에서의 sizing제 및 coating제 등이며 대부분 paste 형태로 제조되어 사용되므로 호화액의 리올로지 특성은 매우 중요한 자료가 된다⁽¹⁻⁵⁾. 특히, 농도 및 온도에 따른 점도특성은 용도적성 판단의 중요지표이나^(6,7) 이에 대한 이론적 해석의 리올로지적 연구는 Chrianiason과 Bagley⁽⁸⁾의 옥수수 전분입자 현탁액에 대한 보고가 있을 뿐 호화액에 대하여는 보고되지 않았으며 국내 시판용 옥수수 전분의 경우 이들 기초 자료는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 국내 시판용 옥수수 전분의 호화액에 대하여 유동특성을 조사하였고, 전분농도 및 점도측정 온도에 따른 리올로지 특성의 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 전분은 선일포도당(주)의 국내 시

판용 옥수수 전분으로 수분 11%, 회분 0.1%, 단백질 0.38%, SO₂ 37 ppm이었다.

호화액의 제조

전분 호화액은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 건량기준 4~9% 상당량의 옥수수 전분을 증류수 10 ml에 현탁시켜 상온에서 약 100 rpm으로 30분간 교반하였다. 90°C의 증류수를 넣어 4~9%의 농도로한 다음 65°C로 유지한 항온수조에서 서서히 교반하면서 약 10분간 가열하였다. 이 시료액을 90°C의 항온수조에서 45분간 가열호화시킨 후 얼음물 수조에서 5분 이내에 측정온도(30, 40, 50 및 60°C)로 냉각시켜 측정시료로 하였다.

리올로지 특성의 측정

호화액의 리올로지 특성은 회전점도계(Haake Rotovisco viscometer model R-12)를 사용하여 측정하였으며 MV-cup(안지름=4.201 cm)과 MV-I bob(바깥지름=4.08 cm, 길이=6.0 cm)을 사용하였다. 측정은 측정온도로 냉각시킨 시료액 40 ml를 MV-cup에 넣고 진공펌프를 사용하여 기포를 제거한 후 측정온도로 유지되어 있는 chamber에서 점도계 본체에 부착하고 5분간 방치하여 온도평형시킨 다음 programmer(Haake PG 142)를 이용하여 0~500 rpm의 회전속도에 따른 회전우력(torque)을 연속 측정하여 행하였다. 이때 bob의 각 회전속도와 그때 나타나는 회전우력은 x-y-t기록계(model

Corresponding author: Sung-Kon Kim, Department of Food Science and Nutrition, Dankook University, San 8, Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

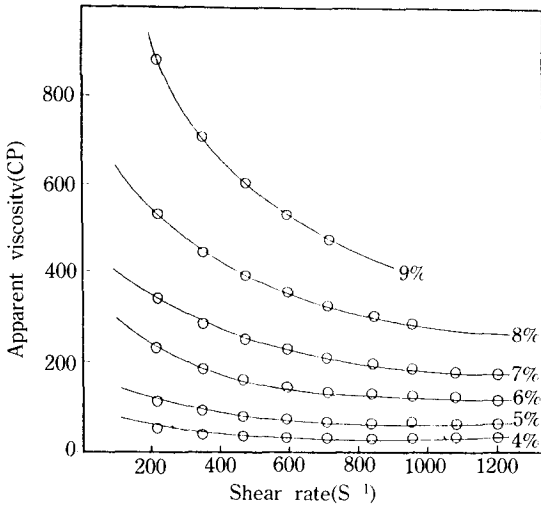


Fig. 1. Apparent viscosity as a function of shear rate for corn starch solutions at 30°C

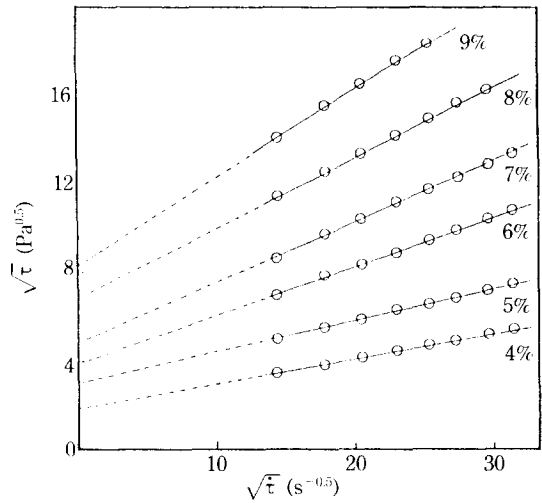


Fig. 2. Plot of $\sqrt{\tau}$ vs $\sqrt{\dot{\gamma}}$ of corn starch solutions at 30°C

7015B x-y-t recorder)로 자동기록하였다.

리올로지 특성값의 산출

회전속도와 회전우력으로부터의 전단속도 및 전단응력의 계산은 제조회사의 manual에 표시된 보정계수 (각각 2.34 min/s 및 3.22 Pa/scale grad.)를 사용하여 구하였다. Bob과 cup의 간격은 매우 작으므로 ($R_2/R_1 = 1.05$) 비뉴우톤 유체에 대한 전단속도의 보정은 행하지 않았고, 겔보기 점도는 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\eta_{app} = \tau / \dot{\gamma}$$

여기서 η_{app} 는 겔보기 점도(Pa·s)이며, τ 는 전단응력 (Pa), $\dot{\gamma}$ 는 전단속도(s^{-1})이다.

결과 및 고찰

전단속도에 따른 겔보기 점도의 변화

여러 농도(4~9%)의 옥수수 전분 호화액에 대하여 전단속도를 변화시키면서 30°C에서 겔보기 점도를 측정 한 결과는 Fig.1과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 겔보기 점도는 전분 농도에 관계없이 전단속도의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 그림으로 나타내지는 않았으나 다른 측정온도에서도 이와 같은 경향을 보였다. 따라서 Fig.1의 결과는 옥수수 전분 호화액은 의가소성 유체의 거동을 보임을 가리킨다. 또, 전단속도에 따른 겔보기 점도의 감소는 전단속도 200~1200 s^{-1} 의 범위에서 전단속도가 낮을 때는 급격한 감소현상을 보였다. 그러나 전단속도가 증가할수록 그 감소속도는 작아져서 일정한 값에 접근하였다. 그러므로 옥수수 전분 호화액은 전단 속도가 높아져서 무한 전단속도가 되면 전단속도의 영향을 받지 않고 일정값의 극한점도(limiting viscosity)에

도달하였다.

유동특성의 해석

의가소성 유체를 포함한 대부분의 비뉴우톤 유체의 유동거동은 리올로지 상태 방정식인 Herschel-Bulkley 모형⁽⁷⁾으로 설명할 수 있다. 이 모형에서는 전단응력(τ)에서 항복응력(τ_0)을 뺀 차이값과 전단속도($\dot{\gamma}$)의 양대수값이 직선관계를 보이므로 이 모형의 적용을 위하여는 먼저 항복응력을 구하여야 한다. 이를 위하여 옥수수 전분호화액의 $\sqrt{\tau}$ 와 $\sqrt{\dot{\gamma}}$ 를 도시한 결과는 Fig.2와 같다. 농도에 관계없이 직선관계를 보여 Casson 모델⁽⁹⁾에 잘 적용($r^2=0.985$ 이상)되었으며 절편값으로부터 구한 항복응력값은 4, 5, 6, 7, 8 및 9%에서 각각 3.47, 8.73, 16.03, 25.47, 48.37 및 71.30 Pa이었다.

이 값을 사용하여 $\log(\tau - \tau_0)$ 에 대한 $\log(\dot{\gamma})$ 의 관계를 도시하였으며 그 결과는 Fig.3과 같다. 4~9% 농도범위에서 시료 모두 직선관계를 보였으며 따라서 옥수수 전분 호화액의 유동거동은 Herschel-Bulkley 모형에 잘 적용($r^2=0.975$ 이상)됨을 알 수 있다. 선형 최소자승법으로 기울기와 절편값으로부터 각각 유동지수 n 과 점조도지수 K 값을 구하였으며 그 결과를 항복응력값과 함께 Table 1에 나타내었다. n 값은 농도의존성을 보여서 농도증가로 의가소성이 증가하는 경향을 보였으나 측정 온도에 따라서는 서로 비슷한 값으로 온도의존성을 나타내지 않았다. 한편, K 값은 농도증가에 따라 증가하였으며 온도에 대해서는 감소경향을 보였다. τ_0 의 농도 및 온도의존성도 K 값과 비슷한 경향을 보였다.

겔보기 점도의 농도 및 온도의존성

일반적으로 대부분 유체식품의 겔보기 점도 η_{app} 는 농도와 온도에 크게 영향을 받으며 농도에 대하여 다음과

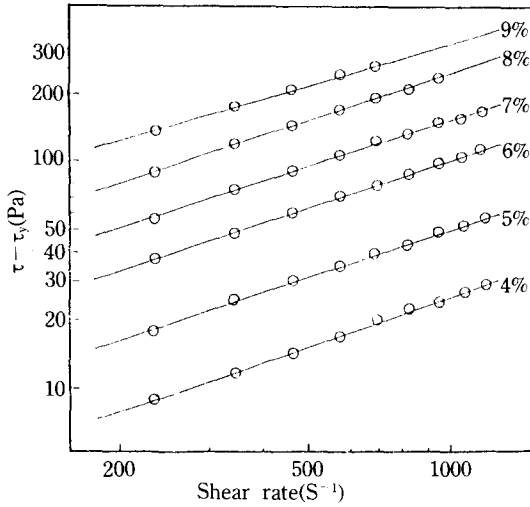


Fig. 3. Plot of $\log(\tau - \tau_0)$ vs $\log \dot{\gamma}$ of corn starch solutions at 30°C

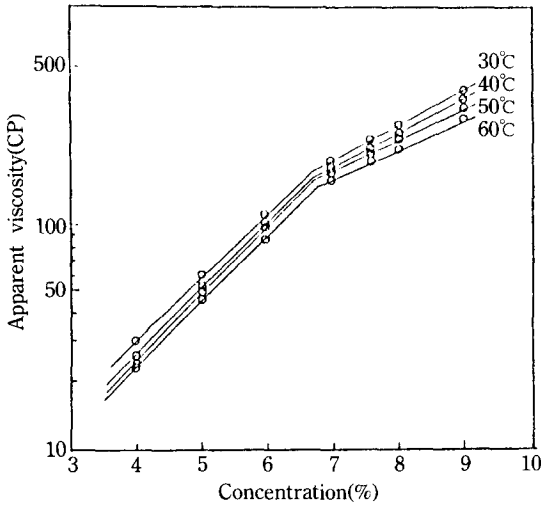


Fig. 4. Apparent viscosity as a function of concentration for corn starch solutions at different temperatures

같이 지수적으로 증가함이 알려져 있다^(7,10,11).

$$\eta_{app} = \eta_{app,c} 10^{B \cdot C}$$

여기서 B값은 겔보기 점도의 농도의존성 정도를 나타내는 상수이며 $\eta_{app,c}$ 는 무한 희석용액에서의 겔보기 점도이다.

전단속도 720 s⁻¹에서 측정된 $\log \eta_{app}$ 와 농도 C를 도시한 결과는 Fig. 4와 같다. $\log \eta_{app}$ 는 농도에 대하여 측정온도에 상관없이 모두 직선관계를 보였으나 6~7% 농도범위에서 기울기가 서로 다른 두 개의 직선관계를 보였다. 이는 이 등⁽¹²⁾이 쌀전분 호화액에서 얻은 결과와 유사하며 이 부근에서 옥수수 전분 호화액의 줄-겔 변

Table 1. Calculated rheological parameters for corn starch solutions of different concentrations at various temperatures

Concentration (%)	Temperature (°C)	Rheological parameters		
		Consistency index, K (Pa·s ⁻ⁿ)	Flow index, n	Yield stress, τ_0 (Pa)
4	30	0.18	0.73	3.47
	40	0.15	0.73	2.83
	50	0.14	0.73	2.41
	60	0.13	0.73	2.06
5	30	0.42	0.71	8.73
	40	0.38	0.71	8.04
	50	0.37	0.71	7.73
	60	0.29	0.71	5.70
6	30	0.78	0.70	16.03
	40	0.77	0.69	15.65
	50	0.70	0.70	14.13
	60	0.68	0.69	13.99
7	30	1.17	0.69	25.47
	40	1.10	0.69	24.61
	50	1.05	0.68	22.90
	60	1.02	0.69	21.13
8	30	1.90	0.68	48.36
	40	1.77	0.67	44.10
	50	1.63	0.67	39.74
	60	1.53	0.67	35.37
9	30	3.46	0.67	71.30
	40	2.89	0.68	61.78
	50	2.85	0.66	55.07
	60	2.46	0.67	48.48

Table 2. The values of B and $\eta_{app,c}$ for corn starch solutions of different concentrations at various temperatures

Concentration (%)	Temperature (°C)	B ¹⁾ (-)	$\eta_{app,c}$ ²⁾ (Pa·s ⁻ⁿ)	Correlation coefficient
4~6	30	0.31	1.90	0.999
	40	0.34	1.24	0.999
	50	0.32	1.35	0.999
	60	0.30	1.54	0.998
7~9	30	0.17	13.25	0.986
	40	0.16	16.26	0.999
	50	0.16	14.05	0.991
	60	0.16	13.57	0.998

¹⁾Concentration dependency index of apparent viscosity

²⁾Apparent viscosity at infinite dilute solution

화와 같은 구조적 특성이 달라지기 때문인 것으로 추정된다⁽¹³⁾. 또, 이 기울기가 서로 다른 두 직선의 교점에 상응하는 임계 농도는 온도의 영향을 나타내지 않고 6.22~6.52%의 거의 일정한 값을 보였다.

한편, 옥수수 전분호화액의 B값, $\eta_{app,c}$ 및 직선의 기울기가 달라지는 임계농도를 선형 최소자승법으로 구한 결과는 Table 2와 같다. B값은 온도에 대해서는 일정한

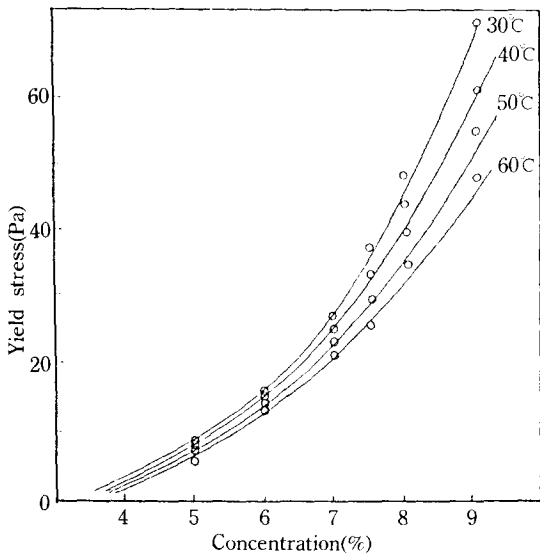


Fig. 5. Yield stress as a function of concentration for corn starch solutions at different temperatures

관계를 나타내지 않았으나 농도에 대해서는 차이를 보여 측정 온도 30°C일 때 6% 이하에서는 0.31이었으나 7% 이상에서는 0.17로 크게 감소하였다. η_{app} 역시 온도에 대해서는 B값과 유사한 경향이었으나 농도에 대해서는 B값과 반대 경향을 나타내어 6% 이하에서는 1.9 Pa·s⁻¹인 반면 7% 이상에서는 13.25 Pa·s⁻¹로 크게 증가하였다.

항복응력의 농도 및 온도의존성

항복응력값은 농도에 크게 의존하며 점증제 이용의 주요 척도가 된다. 옥수수 전분 호화액에 대한 항복응력 τ_y 와 농도 C의 관계는 Fig.5와 같다. 항복응력값은 농도증가에 따라 증가하는 양상을 보였고 7% 농도 이상에서 급격히 증가하였으며 각종 gum 용액의 농도의존성과 비교적 유사하였다⁽¹⁴⁾.

항복응력값이 급격히 변하는 농도범위는 겔보기 점도값의 온도의존성에서 기울기가 달라지는 농도로 구한 결과(Fig.4)와 잘 일치하며 이 농도범위에서 micelle의 형성, 겔의 형성 및 packing density 등이 관련된다고 보고⁽¹⁴⁾되어 있다. 이들 항복응력 값은 순수한 유체와 soft solid를 구별하는 특성값으로 전분농도에 대해서 다음의 관계가 있다⁽¹⁵⁾.

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

여기서 C_0 는 전분호화액이 항복응력을 보이기 시작하는 농도 즉, 순수한 유체에서 soft solid로 변하는 농도이며 K_y 는 항복응력의 농도의존성을 나타내는 지표값이다.

Fig.6은 각 온도에서 $\sqrt{\tau_y}$ 와 농도 C를 도시한 결과로 모두 직선관계를 보여 옥수수 전분 호화액의 항복응력의

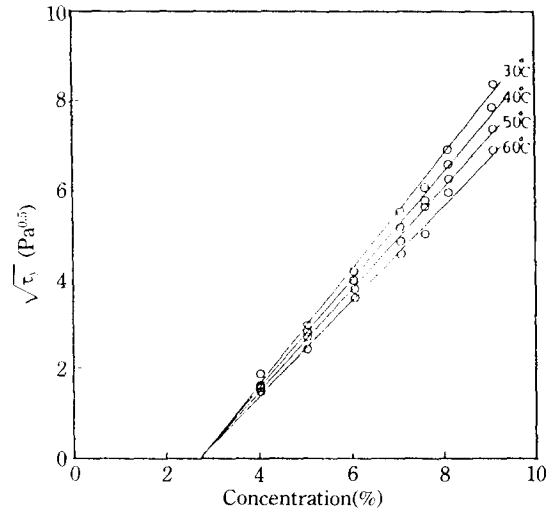


Fig. 6. Plot of $\sqrt{\tau_y}$ and concentration for corn starch solutions at different temperatures

Table 3. The values of K_y and C_0 for corn starch solution at various temperatures

Temperature (°C)	K_y ¹⁾ (Pa·s ⁻ⁿ)	C_0 ²⁾ (g/100 ml)	Correlation coefficient
30	1.31	2.78	0.993
40	1.24	2.74	0.977
50	1.18	2.74	0.998
60	1.09	2.68	0.997

¹⁾Constant denoting dependency of starch concentration on the yield stress

²⁾Concentration corresponding to the onset of close packing of the starch granules

농도의존성은 위 식에 잘 따름을 알 수 있었다. 이들 직선으로부터 기울기와 절편으로부터 각각 K_y 및 C_0 값을 계산하여 Table 3에 나타내었다. K_y 값은 30°C의 경우 1.31, 60°C에서는 1.09로 온도에 따라 점차 감소하였으며 C_0 는 2.68~2.78%로 거의 일정한 값 범위이었다. 이 농도는 옥수수 전분 호화액의 packing density가 1이 되는 농도 즉, 팽윤된 전분입자의 hydrodynamic volume이 전체 시료 부피와 같아지는 농도로 맵쌀 쌀전분과 비슷한 값⁽¹²⁾ 범위이었다.

요 약

국내 시판용 옥수수 전분을 시료로 하여 그 호화액의 전분농도와 측정온도에 따른 리올로지 특성을 조사하였다. 4~9% 옥수수 전분 호화액의 리올로지 거동은 Herschel-Bulkley 식에 적합하였고, 항복응력을 갖는 의가소성 유체의 특성을 나타내었다. 전분농도의 증가로 의가소성은 증가하였으나 의가소성의 온도의존성은 보이지

않았고, 겉보기 점도와 항복응력은 모두 지수함수적인 농도 및 온도의존성을 나타내었다. 이들 농도 및 온도에 따른 유동특성을 해석한 결과, 옥수수 전분 호화액에서 줄-겉 전이와 같은 구조적 변화를 일으키는 농도 및 항복응력을 나타내기 시작하는 농도는 각각 6.22~6.52% 및 2.68~2.78%이었다.

문 헌

1. Ohtaka, T.: Resources of starch-corn, wheat, tapioca and sago. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, 27, 244(1980)
2. Miwa, T.: Corn wet milling industry. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, 27, 256(1980)
3. Galliard, T.: Starch availability and utilization. In *Starch: Properties and Potential*, Galliard, T.(ed), John Wiley & Sons, Chichester, p.1(1987)
4. Watson, S.A.: Corn and sorghum starches: production. In *Starch: Chemistry and Technology*, Whistler, R.L., Bemiller, J.N. and Paschall, E.F.(ed), Academic Press, Inc., New York, p.417(1984)
5. van Beynum, G.M.A. and Roles, J.A.: The multidimensionality of starch conversion technology. In *Starch Conversion Technology*, van Beynum, G.M.A. and Roles, J.A.(ed), Marcel Dekker, Inc., New York, p.1(1985)
6. Bagley, E.B. and Christianson, D.D.: Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity-Effect of cooking time, temperature and concentration. *J. Texture Studies*, 13, 115(1982)
7. Holdsworth, S.D.: Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior on fluid food products. *J. Texture Studies*, 2, 393(1971)
8. Christianson, D.D. and Bagley, E.B.: Apparent viscosities of dispersions of swollen corn starch granules. *Cereal Chem.*, 60, 116(1983)
9. Casson, N.: A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type. In *Rheology of Disperse Systems*. Mill, C.C.(ed), Pergamon Press, London, p. 84(1959)
10. Nantes, J.L.D.: Rheological studies on starch-Flow behavior of wheat starch pastes. *Stärke*, 33, 415(1981)
11. Rao, M.A.: Rheology of liquid foods-A review. *J. Texture Studies*, 8, 135(1977)
12. Lee, S.Y., Pyun, Y.R., Cho, H.Y., Yu, J.U. and Lee, S.K.: Flow behaviors of native and gelatinized rice starch solutions. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 16, 29 (1984)
13. Tako, M., Nagahama, T. and Nomura, D.: Flow properties of the viscous polysaccharide produced coryneform bacteria strain C-8. *Japanese J. Agri. Chem.*, 51, 397(1977)
14. Krumel, K.L. and Sarkar, N.: Flow properties of gum useful to the food industry. *Food Technol.*, 29, 36 (1975)
15. Evans, I.D. and Haisman, D.R.: Rheology of gelatinized starch suspensions. *J. Texture Studies*, 10, 347 (1979)

(1991년 9월 25일 접수)