

수분함량에 따른 율무가루의 점도변화 및 동적물성 특성에 관한 연구

윤원병 · 김병용* · 신동훈**

미) 위스콘신대학 식품과학과, *경희대학교 식품가공학과,
**고려대학교 식품공학과

Viscosity and Dynamic Rheological Properties of Job's-tears as a Function of Moisture Content

Won-Byung Yoon, Byung-Yong Kim* and Dong-Hoon Shin**

Department of Food Science, Wisconsin University, U.S.A.

*Department of Food Science and Technology, Kyung-Hee University,

**Department of Food Science and Technology, Korea University

Abstract

Changes in viscosity and dynamic rheological properties of Job's-tears were measured by Bohlin dynamic tester as a function of moisture, and measurement was performed within a linear viscoelastic range. The result of the shear stress vs shear rate of Job's-tears at different moisture contents (50~75%) was applied to mathematical models and Herschel-Bulkley model showed the highest correlation coefficient. Lower moisture content (55%) produced higher yield stress and consistency index, but lower flow behavior index, whereas higher moisture content showed reverse effects. Job's-tears with 50~70% moisture contents showed a higher storage modulus (G') than loss modulus (G'') at all frequencies, showing a higher concentrated polymer characteristics. However, higher moisture content (>75%) showed crossover point between G' and G'' , and frequency dependency. As the moisture content was increased, the amount of viscoelastic properties such as G' , G'' , complex viscosity decreased during heating, and initial temperature and maximum value of viscoelastic properties shifted to higher temperatures, representing the moisture-dependence of Job's-tears upon rheological properties.

Key words: Job's-tears, moisture content, viscosity, dynamic property

서 론

경기도 연천군에서 재배 생산되고 있는 율무는 우리나라 생산량의 85%를 차지하고 있으나, 생산에서 제조 및 유통과정에 이르기까지 영세성을 벗어나지 못하고 있으며, 생산량 대부분을 부가가치가 낮은 1차 농산품인 율무쌀로 판매하고 있는 실정으로 가공에 의한 고부가 제품의 개발은 미비 또는 전무한 상태이며 무르고 있어 기술축적 및 기능성 연구가 시급히 요구되고 있다. 따라서 율무의 기능성 확보를 위해서는 율무의 이화학적 특성, 물성특성 및 생리특성의 기초 데이터가 필요하다 하겠다.

율무의 동적 물성학적인 특징은 율무자체의 고유한

bulk 성질 뿐만 아니라 율무의 기계적인 특징을 나타내는 중요한 지표가 된다. 이러한 율무의 물성학적인 특징은 열처리와 같은 가공 공정의 영향을 밝히거나 첨가제의 효과를 알아내는데 또는 다른 제품과 섞여 제품화 했을 때 중요한 기초적인 정보를 제공한다. 그러나 율무가루의 경우 물과 혼합시 입자(dispersion)로서 작용하며 첨가한 물의 함량에 따라 혼합물의 물성이 변하는 수분의존성을 가지고 있다. 또한 물과 혼합시 입자로서 갖게 되는 침전현상 및 slip현상으로 인해 일반적으로 사용되는 회전 혹은 튜브 점도계를 사용하기가 곤란하다. 따라서 입자상태를 유지하기 위해서는 선형점탄성 지역내에서 oscillatory 측정을 수행하여 점성을 측정하거나 동적(dynamic) 물성의 성질을 측정하여야 한다⁽¹⁾. 그러나 율무가공제품의 경우에 있어서 율무입자들이 대부분 물과 혼합한 입자로 사용되나, 수분함량에 따른 점탄성변화와 점도변화와

같은 물성특성은 현재까지 계통적으로 연구되어 있지 않은 실정이다.

일반적으로 작은 입자를 가진 전조제품을 물과 섞었을 때의 상태는 유체 matrix상의 입자의 dispersion을 이루게 된다. 이러한 dispersion의 안정성이나 흐름성을 예측하기 위해서는 dispersion을 이루고 있는 약한 구조를 유지해야 한다. Stress sweep은 가해진 여러 stress에 따른 점탄성 값을 측정하는 것으로서 dispersion의 선형성 및 dispersion을 이루고 이는 시료의 내부구조의 강도를 예전할 수 있게 해주며⁽³⁾ frequency sweep은 frequency에 따른 점탄성값의 변화를 측정하는 것으로서 그 dispersion의 흐름성과 구조의 차이에 대한 정보를 제공하는 점탄성의 성질을 제공하며⁽⁴⁾ temperature sweep은 율무의 가열온도에 따른 초기 및 최대 호화온도 및 호화정도를 나타내어준다.

Suspended 고상들, 고농도의 첨가제, 폴로아드 타입의 thickeners 등의 존재는 액상(aqueous phase)에서의 구조의 일편을 나타내기 때문에 대부분의 식품제품의 기계적인 반응(mechanical response)은 점탄성을 나타낸다⁽⁵⁾. Dynamic 점탄성의 측정의 결과로서 elastic modulus (G'), viscous loss modulus (G'')와 complex viscosity (η^*)와 같은 점탄성의 값이 frequency의 함수 및 온도의 함수로서 구하여 진다. G' 값은 solid-like의 성질이나 elasticity 측정의 지표가 되는 storage modulus를 나타내고 애너지 recovery 성질을 대변하며, G'' 값은 liquid-like 성질이나 energy loss나 energy damping의 성질을 나타내며 complex viscosity는 시료의 flow 특징을 나타내는 지표로서 사용된다⁽⁶⁾. 따라서 본 연구에서는 율무가공제품의 기초가 되는 점성 및 동적물성 특성을 수분함량에 따라 밝히고자 하였으며 이들에 대한 가열특성을 밝혀내어 다양한 율무제품의 규격화 및 가공기술의 고급화에 대한 기초 데이터를 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

연천에서 나오는 율무 100 g (21.3 g 단백질, 3.7 g 지방, 10% 수분함량)을 구입하여 여러 수분함량별(50~75%)로 반죽사발에서 서로 섞어 paste의 반죽을 만들었다.

혼합율무의 점도측정

여러 수분함량에 따른 율무의 점도는 Bohlin dynamic tester (Bohlin instrument Co., Minneapolis)의

concentric cylinder (cup diameter=27.5 mm, bob diameter=25 mm, height=37.5 mm, cone angle=15°)를 이용하여 측정하였다. 즉, 일정한 온도(20°C)에서 수분함량별로 반죽한 율무시료를 cup에 넣은 후, shear rate에 따른 shear stress값을 stress viscometer test를 이용하여 측정하였다. 이렇게 구한 값을 여러 수학적 model (Bingham plastic, Casson, Moore, Herschel-Bulkley, Power law, Cross, Ellis, Vocablo)들에 적용하여 correlation을 구하였고 그 model에 따른 상수값의 변화를 구하였다.

혼합율무의 동적성질의 측정

여러 수분함량으로 만든 율무반죽의 storage modulus, loss modulus와 complex viscosity 값들도 Bohlin dynamic tester (Bohlin instrument Co., Minneapolis)를 이용하여 측정하였다. 즉, 모든 시료는 uniform하게 여러 수분과 섞은 후 cone and plate (cone angle=4°, cone diameter=40 mm, plate diameter=60 mm)에 일정 양을 넣은 후 stress sweep (1~1000 Pa)을 하여 선형성을 100 Pa로 정하고, 그 선형성 내에서 frequency sweep (0.01~10 Hz)을 하여 수분함량에 따른 율무의 점탄성의 성질을 측정하였다. 또한, 일탁적인 식품에서 선형성을 보여주는 일정한 frequency (0.1 Hz) 내에서 여러 다른 수분함량(75~85%)을 가진 율무들의 동적특성을 온도변화(20~80°C)에 따라 위와 같은 조건에서 측정하였다.

결과 및 고찰

수분함량에 따른 점도변화

여러 수분함량별(50~75%)로 혼합한 율무의 점도(stress vs strain rate)를 측정하였고 그 데이터를 8개의 수학적인 모델에 적용하였으며, 각 model에 대한 correlation coefficient (R^2) 값을 Table 1에 나타내었다. Bingham plastic model에서부터 Vocablo model의 8개 model 중에서 Herschel-bulkley model의 R^2 값이 모든 수분함량의 범위(50~75%)에서 0.99 값을 나타내어 가장 높은 수치를 나타내었다. Herschel-Bulkley model의 물성학적인 일정상수(A, B, C)를 율무 수용액의 안정성(stability)과 연관짓기 위해 그 model에서 표현된 각 상수값의 변화를 수분함량별로 나타내었다 (Fig. 1~3).

$$\text{Stress} = A + B \cdot (\text{strain rate})^C$$

여기서 상수 A는 항복치(yield stress)를 나타내는

Table 1. Regression coefficient (R^2) values of different models for viscosity of Job's-tears solution

| model | moisture(%) | | | | | |
|------------------|-------------|------|------|------|------|------|
| | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 |
| Bingham plastic | 0.9 | 0.97 | 0.97 | 0.96 | 0.99 | 0.99 |
| Casson | 0.0 | 0.93 | 0.97 | 0.97 | 0.99 | 0.99 |
| Moore | 0.99 | 0.98 | 0.36 | 0.80 | 0.86 | 0.59 |
| Herschel-Bulkley | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 |
| Power law | 0.97 | 0.97 | 0.99 | 0.98 | 0.98 | 0.83 |
| Cross | 1.0 | 0.99 | 0.37 | 0.96 | 0.75 | 0.65 |
| Ellis | 0.96 | 0.75 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.89 |
| Vocadlo | 0.65 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 |

*Each model was determined as:

Bingham plastic: stress= A*shear rate+B

Casson: stress^{0.5}=A*shear rate^{0.5}+B^{0.5}

Moore: stress=A + (b-a)/(1+C*shear rate)

Herschel-Bulkely: stress=A+B*shear rate^c

Power law: stress=A*shear rate^c

Cross: viscosity=A+(b-a)/(1+C*shear rateⁿ)

Ellis shear rate=A*stress+B*stress^c

Vocadlo stress=(e^{1/A}+B*shear rate)^A

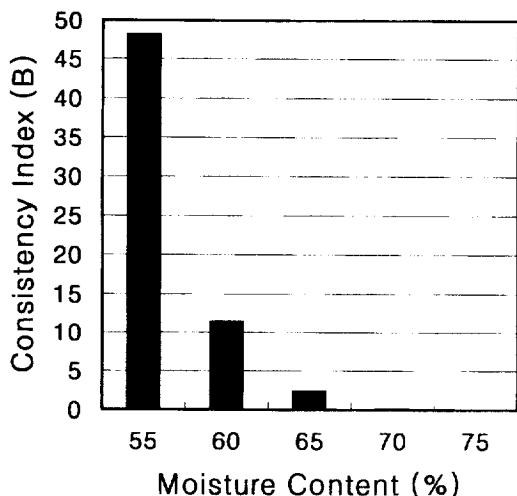


Fig. 2. Change in consistency index (B) of Job's-tears with different moisture contents. Herschel-Bulkley: Shear stress=A+B*shear rate^c.

값으로서 일정한 외부힘까지는 내부에서만의 유동성을 나타내는 값으로서 일반적으로 입자를 형성하거나 점도가 높은 식품에서 일반적으로 나타난다⁽⁴⁾. 상수 A값의 변화는 75%의 수분함량에서는 거의 나타나지를 않고 70에서 60%까지는 1.5에서 2의 매우 낮은 수치를 나타내는 경향을 보여 주었으나 55%의 수분함량에서는 급작스러운 증가를 보여 27.5의 값을 나타내었다(Fig. 1). 이는 55%의 수분함량이 dispersion 상태에서의 구조의 일편을 나타내는 점탄성의 성질을

강하게 내포하고 있음을 뜻하며 수용액의 성질에서 paste 상태로 전이되는 critical 수분함량이라고 보여진다.

Herschel-Bulkley model에서 상수 B값은 안정계수(consistency index)를 나타내는 값으로서 70%의 수분함량에서는 거의 나타나지를 않았고 65%에서는 3, 60%에서는 12의 상대적인 값을 보였으며 55%에서는 48의 높은 안정계수를 나타내어(Fig. 2), 수분함량이 감소할수록 안정계수가 급격히 증가하였으며 55%의

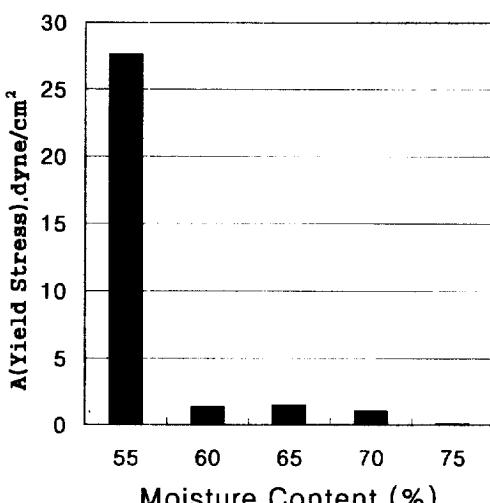


Fig. 1. Change in yield stress (A) of Job's-tears with different moisture contents. Herschel-Bulkley: Shear stress=A+B*shear rate^c.

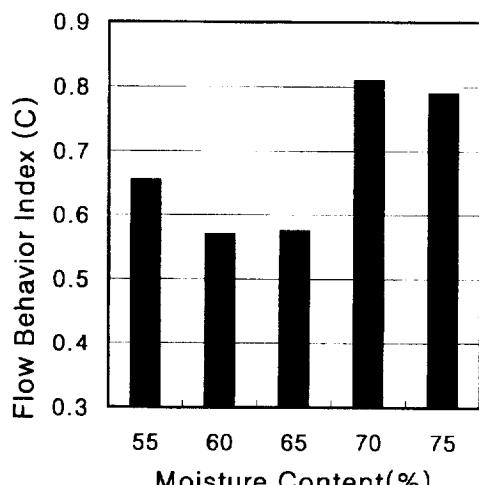


Fig. 3. Change in flow behavior index (C) of Job's-tears with different moisture contents. Herschel-Bulkley: Shear stress=A+B*shear rate^c.

Table 2. Changes in coefficients of Herschel-Bulkley model for the viscosity of Job's-tears solution

| Coefficient | moisture | | | | | |
|-------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 50 | 55 | 60 | 65 | 70 | 75 |
| A | 1440 | 27.6 | 1.357 | 1.46 | 1.03 | 0.066 |
| B | 1890 | 48.23 | 11.45 | 2.42 | 0.163 | 0.072 |
| C | 0.0185 | 0.655 | 0.57 | 0.575 | 0.81 | 0.79 |
| R2 value | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 | 0.99 |

*Herschel-bulkley equ: Shear stress=A+B*shear rate^C.

수분함량에서 급격한 증가를 보여 안정한 paste 상의 성질을 보여주었다.

Herschel-Bulkley model에서 C값은 유동지수(flow behavior index)로서 70%나 75%의 수분함량에서는 0.8의 값을 나타내어 상대적으로 55~65%의 수분함량보다(~0.6) 높은 유동지수값을 보여주었다(Fig. 3). 따라서 55%의 수분함량의 율무에서는 높은 항복치를 보여주며 높은 안정계수값과 낮은 유동지수값을 보여주는 한편, 75%로 점차 수분함량을 증가시킬수록 율무용액의 유동지수의 값은 일정하게 증가한 것으로 나타났다. 수분함량별로 각 상수 A, B, C의 변화량을 나타낸 Table 2에서 보듯이, 율무용액의 안정성은 수분함량에 따라 flow 특징을 보여주었다. 즉, 55% 수분함량의 더 안정한 율무조성은 높은 항복치(1440)와 안정계수(1890)를 보여주며 낮은 유동지수(0.0185)를 보여주는 한편, 75% 수분함량의 덜 안정한 율무는 낮은 항복치 (0.066)와 낮은 안정계수 (0.072)를 보여주고 더 높은 유동지수값(0.79)을 보여주었다. 안정한 meat formulation의 경우에 있어서도, 불안정하게 formulate

한 meat batter의 경우에 비해, 더 높은 안정계수(B)와 yield stress를 보여주며 더욱 더 낮은 유동지수값 (C)을 보여주어⁽⁵⁾ 유동지수나 안정계수와 같은 rheological constant는 여러 수분함량이나 formulation에 따라 변하는 혼합성분의 안정성과 깊은 관계가 있음을 보여주었다.

Herschel-Bulkley model에 적용하여 수분함량별로 율무의 전단속도에 대한 전단응력의 변화량은 Fig. 4에 나타내었다. 각 율무용액들은 pseudoplastic 물질의 특징을 보여주었으며 수분함량이 75%에서 55%로 감소함에 따라 전단속도에 대한 전단응력의 급격한 증가를 보여주었으며 이러한 특성은 시간의 함수로 나타내었을 때는 thixotropic 성격을 보일 것으로 예견된다.

수분함량에 따른 율무의 동적특성

수분함량별로 측정한 율무의 storage modulus (G'), loss modulus (G'')와 complex viscosity (η^*)와 같은 동적특성은 Figs. 5~8에 나타내었다. 수분함량 및 가열온도에 따라서의 동적불성질들은 0.01~10 Hz의 frequency 범위내에서 측정하였다. 일반적으로 고농도의 액상이나 polymer에서 G' 값은 항상 G'' 보다 높게 나타나며, rubber-like 물질일 경우는 frequency에 대한 G' 나 G'' 의 변화량이 없고 변화 slope가 0에 가깝다⁽⁶⁾. 그러나 매우 낮은 농도의 액상이나 sol화 식품에서는 초기 frequency에 G'' 이 G' 보다 큰 값을 나타내고 교차점(crossover point)이 나타나 viscoelastic liquid와 viscoelastic solid의 성질을 모두 보이는 frequency의 존성을 보여준다⁽⁷⁾. 50%의 수분과 섞은 율무의 경우(Fig. 5), 고농도의 액상이나 polymer와 같은 현상을 보여주며 frequency에 따라서 G' 값은 4.58에서 5.1

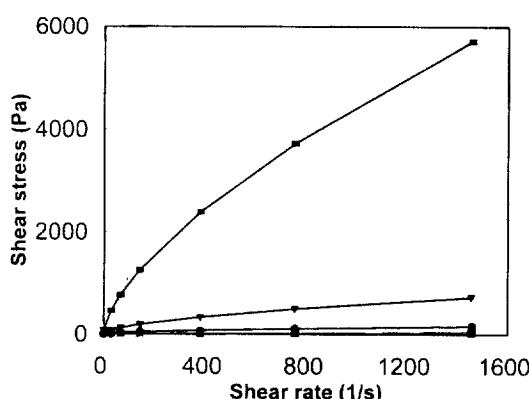


Fig. 4. Change in shear stress vs. shear rate of Job's-tears with different moisture contents from Herschel-Bulkley model. ■—■: 55, ▼—▼: 60, ●—●: 65, ▲—▲: 70, □—□: 75.

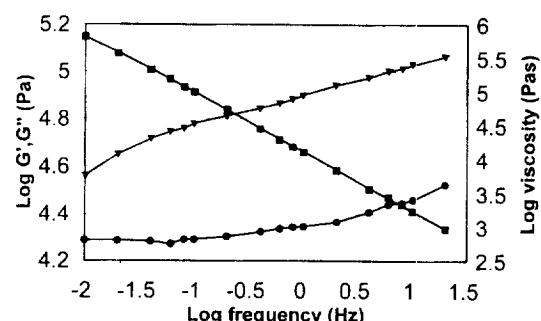


Fig. 5. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 50% moisture content. G' : storage modulus, G'' : loss modulus, Visc.: complex viscosity. ■—■: Log G' , ▼—▼: Log G'' , ●—●: Log η^* .

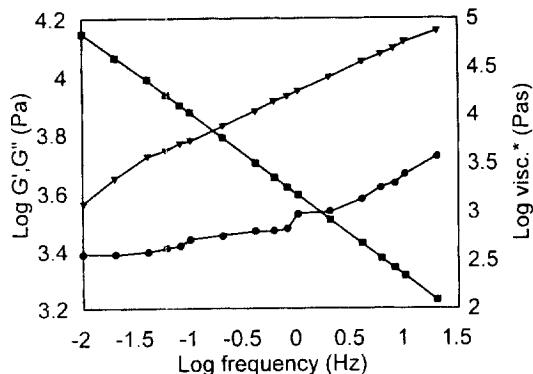


Fig. 6. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 55% moisture content. G': storage modulus, G": loss modulus, Visc.: complex viscosity. ■—■: Log Visc, ▼—▼: Log G', ●—●: Log G".

Pa로 G" 값은 4.3에서 4.5 Pa의 변화량을 나타내며, 전체적으로 G" 값이 G'보다 큰 값을 보여주었으며 전체적인 G'나 G"의 값들도 다른 수분함량 (55~75%)의 율무에 비해 가장 높은 수치를 보여 주었다. Complex viscosity의 경우 frequency에 따라 대수 직선적으로 6 Pa에서 3 Pa로 감소하였다.

수분함량을 55% (Fig. 6)와 70% (Fig. 7)까지 높여 섞은 율무의 경우에서도 50% 수분함량의 율무와 같은 점탄성의 변화의 profile을 보여주어 50%에서 70% 수분함량 범위내에서는 viscoelastic solid 성질이 지배하는 물성의 특성을 갖고 있음을 보였다. 75%의 수분함량으로 증가시(Fig. 8)에는 저동도 용액이 갖는 특성을 보여주어 75%의 수분함량이 viscoelastic solid의 특성을 갖는 한계(등도임)을 보여 주었다. 즉, 75% 수분의 율무 경우, frequency에 따라 교차점(crossover point)

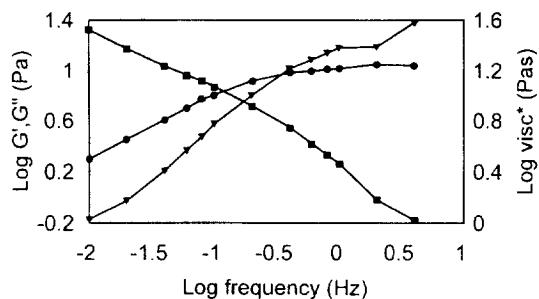


Fig. 8. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 75% moisture content at 20°C. G': storage modulus, G": loss modulus, Visc.: complex viscosity. ■—■: Log Visc, ▼—▼: Log G', ●—●: Log G".

가 생성되는 현상을 보여주어 frequency 의존성을 보여주었다. 저장온도를 20°C에서 40°C로 변화 시켰을 때도 (Fig. 9) G"의 값이 G'값보다 크면서 교차점을 생성되나 그 교차점은 20°C 보다 (-0.5 Hz), 더 높은 frequency (0.5 Hz)에서 일어났다.

선형 점탄성범위의 최소 겹침점인 0.1 Hz에서 온도를 10°C에서 80°C까지 변화시키면서 수분함량에 따른 점탄성의 변화를 측정한 결과는 Fig. 10~13에 나타내었다. 75%의 수분함량의 율무에서는 62°C 정에서 호화가 시작되어 점탄성의 성질을 보여주었으며 70°C에서 최대값을 나타내었다 (Fig. 11). Kokini 등⁽⁸⁾은 점분과 물의 혼탁액을 호화온도 이상에서 가열하였을 때 전분입자의 비가역적 팽윤이 일어나는데 옥수수전분은 62~72°C에서 호화되고 팽윤되며 갑자전분은 더 낮은 온도에서 호화되며 그 이유를 내부조직의 건고성 때문이라고 하였다. Blanshard⁽⁹⁾는 밀전분의 호화는 50~65°C에서 팽윤되고 호화가 일어난다고 보고하였

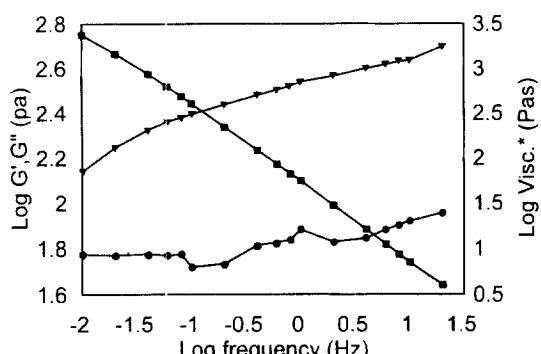


Fig. 7. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 70% moisture content. G': storage modulus, G": loss modulus, Visc.: complex viscosity. ■—■: Log Visc, ▼—▼: Log G', ●—●: Log G".

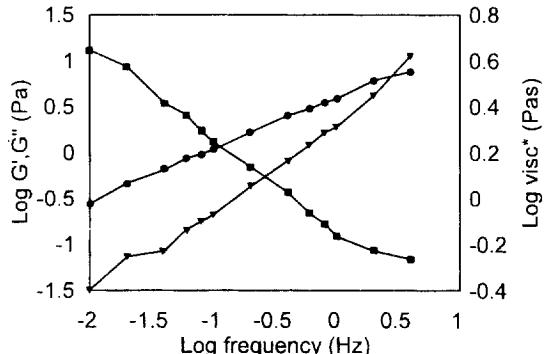


Fig. 9. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 50% moisture content at 40°C. G': storage modulus, G": loss modulus, Visc.: complex viscosity. ■—■: Log Visc, ▼—▼: Log G', ●—●: Log G".

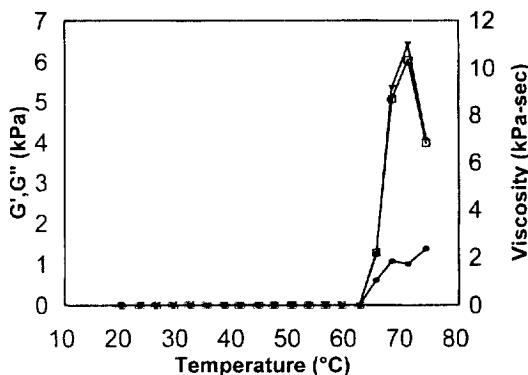


Fig. 10. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 75% moisture content during heating. It was measured at 0.1 Hz frequency and 0.5 Pa torque. G' : storage modulus, G'' : loss modulus, Visc.: complex viscosity. □—□: Visc*, ▼—▼: G' , ●—●: G'' .

으며 Greenwood⁽¹⁰⁾는 amylopectin의 함량이 많은 전분이 빠른 속도로 팽윤하고 최고 점도에 도달하는 시간도 짧다고 보고하였다. 또한 김⁽¹¹⁾은 전분간의 서로 다른 호화개시온도, 호화정도 및 그 최대값의 차이를 각 전분의 입자의 크기에 따라서 다르게 나타나는 것으로 밝혔고 일반적으로 입자가 큰 전분의 호화온도가 입자가 작은 호화온도보다 낮은 것으로 보고하였다.

수분함량을 75%에서 80% (Fig. 12)와 85% (Fig. 13)로 증가시켰을 때, 초기 점탄성을 나타내는 온도는 각각 67°C와 70°C로 변하였고 최대점을 나타내는 온도도 70°C에서 74°C로 변화하는 현상을 보였다. Navickis 등⁽¹²⁾도 storage modulus와 loss modulus가 수분함량에 상당히 민감하게 반응하며 수분함량이 증가함에 따라 그 값들이 감소하였고 전분함량이 증가할수록

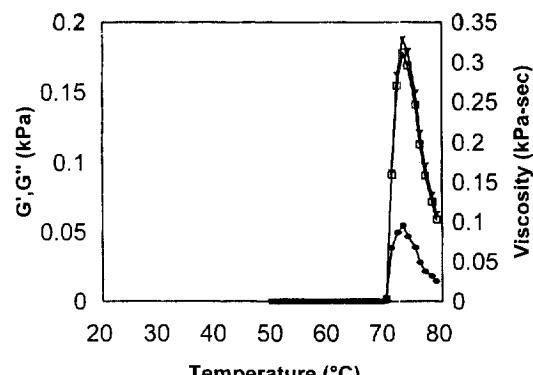


Fig. 12. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 85% moisture content during heating. G' : storage modulus, G'' : loss modulus, Visc.: complex viscosity. □—□: Visc*, ▼—▼: G' , ●—●: G'' .

탄성성분이 현저하게 증가함을 보였다고 보고하였다. 본 연구에서도 율무의 각 점탄성의 값들도 수분함량이 증가함에 따라 감소함을 보여주어 수분함량이 율무의 물성에 절대적으로 영향을 미치는 것을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 농림수산기술센터에 의해 지원된 농림수산 특정연구과제로 이루어진 연구결과의 일부이며, 지원에 감사합니다.

문헌

- Winter, H.H. and Chambon, F.: Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *J. Rheology*, **30**, 367 (1986)
- Winter, H.H.: Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G'-G''$ crossover? *Polymer Engineering and Science*, **27**, 1698 (1987)
- Herh, P.K.W.: *Dispersion Rheology*. Bohlin Instruments, p.1-4 (1996)
- Mohsenin, N.N.: *Physical Properties of Plant and Animal Materials*. Gordon and Breach Science Publish., NY, p.196 (1986)
- Toledo, R., Cabot, J., and Brown, D.: Relationship between composition, stability and rheological properties of raw comminuted meat batters. *J. Food Sci.*, **42**, 725 (1977)
- Ferry, J.D.: *Viscoelastic Properties of Polymer*. John Wiley & Sons, Inc., NY, p.41-47 (1961)
- Muller, H.G.: Some aspects of dough rheology. In *Rheology and Texture of Food Stuffs* S.C.I. Monograph No. 27, Soc. Chem. Ind., 14, Belgrave Square, London (1968)

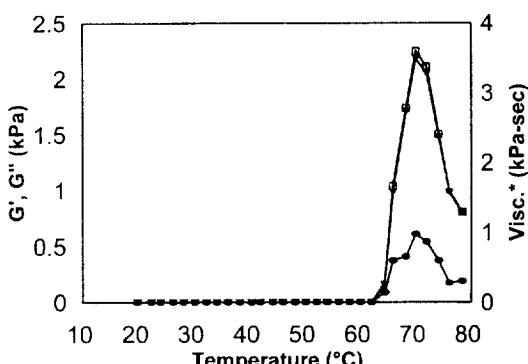


Fig. 11. Change in dynamic properties of Job's-tears mixed with 80% moisture content during heating. G' : storage modulus, G'' : loss modulus, Visc.: complex viscosity. □—□: Visc*, ▼—▼: G' , ●—●: G'' .

8. Kokini, J.L., Lai, L.S., and Chedid, L.L.: Effects of starch structure on starch rheological properties. NY (1970)
9. Blanshard, J.M.V.: Physicochemical aspects of starch gelatinization. In Polysaccharides in Food, Blanshard, J. M.V. and Mitchell, J.R. (Ed.), p.120 (1982)
10. Greenwood, C.T.: Observation on the structure of the starch granules. In Polysaccharides in Food, Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J.R. (Ed.), p.240 (1979)
11. 김병용, 1996. Study on the prediction for the rheological characteristics in network and storage stability of food gel systems. 과학재단 핵심보고서
12. Navickis, L.L., Anderson, K.A., Baley, E.B., and Jaszberg, B.K.: Viscoelastic properties of wheat flour doughs. *J. Tex. Stud.*, **13**, 249 (1982)

(1997년 3월 24일 접수)