

가교화 감자전분의 유변학적 특성

- 연구노트 -

최문경^{1*} · 허혜미^{1*} · 진용익² · 장동철² · 김미숙³ · 이영승³ · 장윤혁¹

¹경희대학교 식품영양학과
²농촌진흥청 고령지농업연구소
³단국대학교 식품영양학과

Rheological Properties of Cross-Linked Potato Starch

Moonkyeung Choi^{1*}, Hye Mi Heo^{1*}, Yong-Ik Jin², Dong-Chil Chang²,
Misook Kim³, Youngseung Lee³, and Yoon Hyuk Chang¹

¹Department of Food and Nutrition, Kyung Hee University

²Highland Agriculture Research Institute, RDA

³Department of Food Science and Nutrition, Dankook University

ABSTRACT The objective of the present study was to investigate the rheological properties of potato starch cross-linked with different concentrations (0, 0.125, 0.25, and 0.5%, w/v) of cross-linking agents (10 g of adipic acid and 40 g of acetic anhydride). Cross-linked potato starch dispersions showed shear-thinning behaviors ($n=0.43 \sim 0.63$) at 25°C. Apparent viscosity ($\eta_{a,100}$), consistency index (K), and yield stress (σ_{oc}) significantly increased with an increase in the concentrations of cross-linking agents from 0.125 to 0.5% (w/v). Storage modulus (G') and loss modulus (G'') increased, whereas complex viscosity (η^*) was reduced with increasing frequency (ω) from 0.63 to 62.8 rad/s. Magnitudes of G' and G'' for cross-linked potato starch were significantly increased with an elevation in the concentrations of cross-linking agents. G' values of cross-linked potato starches were significantly higher than G'', indicating that the starches had more elastic properties than viscous properties. Cox-Merz rule was not applicable to potato starch dispersions.

Key words: cross-linking, potato starch, rheological property, adipic acid

서 론

감자는 A.D. 200년경에 페루에서 처음 이용된 이래 오랫동안 인간이 사용해 온 식량자원이며 전분의 함량이 많고, 양질의 단백질과 비타민 C, 비타민 B₆, 비타민 B₈, 칼륨, 인, 마그네슘, 철, 식이섬유, 페놀 성분 등을 다량으로 함유하고 있어 그 영양학적 가치가 높은 식품이다(1).

전분은 포도당이 수백에서 수천 개씩 중합된 구조로 결합 방법에 따라 아밀로오스와 아밀로펙틴으로 구별된다. 아밀로오스는 포도당이 α -1,4 결합을 되풀이하여 사슬 모양으로 중합한 것이고, 아밀로펙틴은 아밀로오스 사슬에 다른 아밀로오스 사슬이 α -1,6 결합에 의하여 가지가 난 결합을 하고 있다(2,3). 이러한 전분은 영양학적 측면뿐만 아니라 팽윤, 호화, 겔화, 노화 등 전분이 가지고 있는 다양한 물리적 현상을 이용하여 식품산업에서 널리 사용되고 있다. 또한,

전분은 식품의 조직감, 기호성, 품질을 향상시키는 등 기능을 부여하는 중요한 성분으로(4) 물엿, 포도당 등 전분당의 제조 원료와 각종 식품의 점증제 등에 광범위하게 사용되며, 대부분 페이스트(paste) 형태로 제조되어 사용되므로 전분 호화액 또는 겔의 유변학적 특성은 매우 중요한 자료가 된다. 이러한 전분의 유변학적 특성은 전분의 수분 함량, 아밀로오스와 아밀로펙틴의 비율, pH, 온도 그리고 여러 유·무기물의 첨가, 호화과정 중의 전분 입자의 팽윤, 아밀로오스 리칭(amylose leaching)에 의하여 크게 영향을 받으며 가공공장에서 동력량 및 전단속도 또한 유변학적 특성에 영향을 주는 요인이 된다(2).

감자전분은 1811년 미국 New England에서 전분으로 처음 생산되었으며, 19세기에는 가장 중요한 전분이었다(4). 감자전분이 다른 전분과 구별되는 특성으로는 큰 전분 입자, 높은 순도, 비교적 긴 아밀로오스와 아밀로펙틴 사슬의 길이, 아밀로펙틴에 인산 에스테르기의 존재, 점성적 거동(viscosity behavior)에 영향을 미치는 특정 양이온을 교환하는 능력, 가열과 냉각 시 걸쭉한 점탄성의 겔을 형성하는 능력이 있다(5). 또한, 감자전분은 높은 점도, 우수한 필름형성력, 낮은 호화온도의 특징을 가지고 있고(6) 겔 형성 시

Received 2 June 2016; Accepted 20 June 2016

Corresponding author: Yoon Hyuk Chang, Department of Food and Nutrition, Kyung Hee University, Seoul 02447, Korea
E-mail: yhchang@khu.ac.kr, Phone: +82-2-960-7608

*These authors contributed equally to this work.

부드러움과 탄성은 좋으나 겔 강도가 약하며(7), 팽윤, 수화된 감자전분의 입자들은 매우 파괴되기 쉽고 계속되는 가열과 교반에 의해 더욱 쉽게 파괴되는 경향을 가지고 있다(6).

전분이 식품에 첨가제로써 이용되는 경우 식품이 요구하는 물리적 성질을 충족시키기 위하여 화학적, 물리적 또는 효소 처리로서 전분 고유의 구조를 변형시켜 이용되기도 하는데 이러한 전분을 변성전분(modified starch)이라고 부른다(8). 변성전분의 일종인 가교화 전분은 분자 사슬을 가교시켜 전분입자 내에 견고한 고분자의 망상구조를 형성하여 전분입자의 팽윤을 억제해 천연전분보다 강한 내열성, 내산성, 내전단성을 나타내며 전분의 점도와 조직 성질을 개선한다(6,9). 전분의 가교화 과정에 산화반응, 에스테르화반응, 하이드록시알킬화반응 등을 동시에 복합적으로 반응시켜 전분을 제조하며 이를 이용하여 수프, 소스, 유아제품 등의 산성식품 또는 고압살균 등이 요구되는 제품에 사용되고 있으며(10), 식품산업에서 이용될 뿐만 아니라 직물, 제지, 코팅제, 이온교환수지, 필름의 anti-blocking agents 등 다양한 분야에서 이용되고 있다(6,9).

본 연구에서는 adipic acid와 acetic anhydride를 혼합하여 제조한 가교제를 감자전분의 가교화에 이용하였다. Adipic acid의 carboxyl group은 전분과 반응하여 전분 입자에 새로운 가교결합을 형성하고, acetic anhydride의 acetyl group은 전분과 반응해 전분 현탁액의 투명도와 조직감, 저온저장 안정성을 높여준다. 이러한 constituent group들은 아밀로오스와 아밀로펙틴 branch segments의 선형성을 방해하며 전분 구조를 안정화시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다(10).

가교화 전분에 관련된 연구로 epichlorohydrin을 가교제로 사용하여 제조한 가교화 감자전분의 열역학적 특성과 내부구조(11), 현탁액의 팽윤력과 용해도 그리고 형태학적 변화(12)에 대해 이루어졌으며, POCl_3 를 가교제로 사용하여 제조한 가교화 감자전분의 구조적 특성과 유변학적 특성(13)에 대한 다양한 연구가 이루어졌으나, 본 연구에 사용된 adipic acid를 가교제로 이용한 연구로는 가교화시킨 *Cana-valia ensiformis* 전분의 이화학적 특성과 페이스팅 특성에 대한 연구(14)와 Luo 등(15)의 가교화 찰감자전분의 구조적 특성과 페이스팅 특성에 대한 연구가 수행되었을 뿐 adipic acid를 가교제로 하여 가교화시킨 감자전분의 유변학적 특성에 대한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 천연 감자전분과 adipic acid와 acetic anhydride를 혼합하여 제조한 가교제를 반응시켜 제조한 가교화도가 다른 감자전분의 정상유동 특성, 동적 점탄 특성을 측정하여 가교화 감자전분의 가공적성 규명과 가공식품 제조를 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에서 사용된 감자전분은 시판되는 곰표 감자전분(Daehan Flour Mills Co., Seoul, Korea)을 구입하여 사용하였다. 가교제는 10 g의 adipic acid(Daejung Chemicals & Metals, Seoul, Korea)와 40 g의 acetic anhydride(Daejung Chemicals & Metals)를 열을 가해 교반하여 제조하였다.

가교화 감자전분의 제조

감자전분의 가교화는 Kapelko-Zeberska 등(16)의 방법을 변형하여 사용하였다(Fig. 1). 즉 20%(w/w) 감자전분 현탁액을 2% NaOH(w/w)를 이용하여 pH 8~9로 조정 한 후 가교제를 전분 고형분 대비 0.125, 0.25, 0.5%(w/v)를 첨가하였다. 15분간 상온에서 교반하여 시료를 반응시킨 후 10% HCl을 첨가하여 pH를 5.4로 중화하고 원심분리 한 다음, 증류수로 수회 수세하여 45°C에서 24시간 동안 건조시켜 분쇄해 140 mesh 표준체망을 통과시켜 시료로 사용하였다. 감자전분에 첨가된 가교제의 양은 전분 산업에서 감자전분 변성 시 적용되는 기준(0.5 $\text{cm}^3/100 \text{ g starch}$) 이하로 첨가하여 제조하였다(16).

가교화 감자전분 분산액의 제조

가교화 감자전분 분산액(5%, w/w)은 감자전분과 증류수를 혼합하여 제조하였다. 혼합물은 실온에서 자석교반기를 이용하여 30분간 교반하였고, 95°C 항온수조에서 30분간 가열하면서 교반하였다. 가열이 끝난 후 뜨거운 시료는 유변학적 특성을 측정하기 위해 즉시 rheometer plate로 옮겨졌다.

정상유동 특성 측정

정상유동 특성은 25°C로 설정된 rheometer(MCR-102, Anton Paar, Graz, Austria)의 plate-plate system(직경 5 cm, 간격 500 μm)을 이용하여 측정하였다. 시료를 rheometer의 plate에 놓고 1.0~1,000 s^{-1} 의 광범위한 전단속

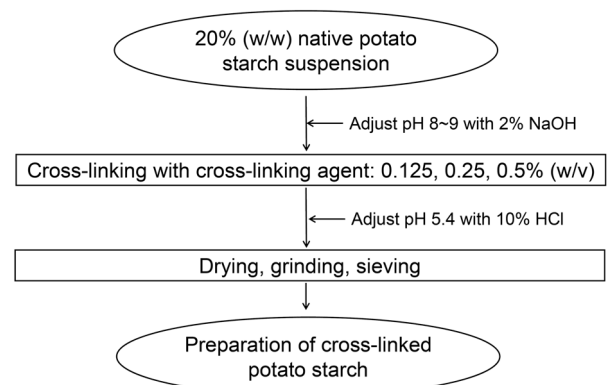


Fig. 1. The scheme of cross-linked potato starch with different concentrations of cross-linking agents (10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride).

도($\dot{\gamma}$) 범위에서 측정하였다. 시료의 정상유동 특성은 power law 모델식(식 1)과 Casson 모델식(식 2)을 적용하였다.

$$\sigma = K\dot{\gamma}^n \quad \text{식 (1)}$$

$$\sigma^{0.5} = K_{oc} + K_c\dot{\gamma}^{0.5} \quad \text{식 (2)}$$

여기서 σ 는 전단응력(Pa), $\dot{\gamma}$ 는 전단속도(s^{-1}), K 는 점조도 지수(consistency index, $Pa \cdot s^n$), n 은 유동성 지수, 그리고 $(K_c)^2$ 은 Casson plastic viscosity(η_c)이다. Casson 모델식에 따른 항복응력(σ_{oc})은 전단속도-전단응력의 선형회귀 곡선으로부터 얻었다. Power law 모델식에 의하여 얻어진 유동성 지수(n)와 점조도 지수(K)로부터 전단속도 $100 s^{-1}$ 에서의 겔보기 점도(apparent viscosity, $\eta_{a,100}$)를 계산하였다.

동적 점탄 특성 측정

동적 점탄 특성은 25°C로 설정된 rheometer(MCR-102, Anton Paar, Graz, Austria)의 plate-plate system(직경 5 cm, 간격 500 μm)을 사용하여 수행되었다. 동적 점탄성 실험은 2% strain 조건에서 진동수(frequency, ω) 0.63~62.8 rad/s 범위 내에서 저장 탄성률(storage modulus, G'), 손실 탄성률(loss modulus, G''), 복소 점도(complex viscosity, η^*) 및 $\tan \delta(G''/G')$ 를 측정하였다.

통계처리

모든 실험 결과는 평균±표준편차로 나타내었고 SAS version 9.3(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA)을 이용하여 ANOVA 분석과 Fisher's least significant differences에 의해 $P < 0.05$ 수준에서 시료 간에 유의성 검정을 시행하였다.

결과 및 고찰

정상유동 특성

천연 감자전분과 가교제의 농도(0.125, 0.25, 0.5%, w/v)를 달리하여 제조한 가교화 전분 분산액의 전단속도($\dot{\gamma}$)에 대한 전단응력(σ)의 데이터는 Fig. 2와 같다. 본 실험에서 사용된 모든 감자전분 분산액은 전단속도가 증가할수록 전단응력이 감소하는 pseudoplastic 특성을 나타내었다. 또한, 가교제의 농도에 따른 가교화 전분 분산액의 전단속도에

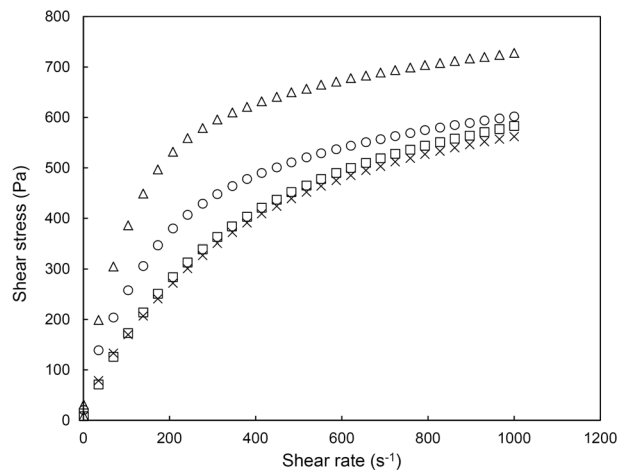


Fig. 2. Shear stress-shear rate plots for cross-linked potato starch with different concentrations of cross-linking agents (10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride) at 25°C. (□) native, (×) 0.125%, (○) 0.25%, (△) 0.5%.

대한 전단응력의 데이터 결과는 power law 모델식과 Casson 모델식에 잘 적용되었으며 높은 결정계수($R^2=0.95\sim 0.99$)를 보여주면서 좋은 상관관계를 나타내었다(Table 1). Power law 모델식으로부터 얻은 유동성 지수 n 값은 비뉴턴 유체의 거동을 나타내는 지수로 1보다 크면 shear-thickening을, 1보다 작으면 shear-thinning을 나타내는데(17), 본 연구에서 사용한 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액의 모든 n 값은 1보다 낮은 범위($n=0.43\sim 0.63$)에 존재해 천연 감자전분 분산액과 모든 가교화 감자전분 분산액은 shear-thinning 유체임을 알 수 있었고, 천연 감자전분 분산액의 n 값이 모든 농도의 가교화 감자전분 분산액보다 높게 나타나 더 약한 전단담화 현상이 나타내는 것을 확인할 수 있었으며 감자전분 가교화 시 이용된 가교제의 농도가 증가함에 따라 더욱 강한 shear-thinning 유체 성질을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이러한 shear-thinning 현상은 전단하는 동안 영겨있는 다당류 분자의 그물 구조가 파괴되면서 나타나는 현상으로, 이는 전단속도가 증가함에 따라 분자 구조의 파괴 속도는 이들 분자의 재형성 속도보다 크기 때문에 나타나는 거동이다(18).

Power law 모델식으로부터 얻은 점조도 지수(K)와 겔보기 점도($\eta_{a,100}$)는 천연전분에 비해 0.125%를 제외한 모든 가교화 감자전분에서 높게 나타났고, 감자전분에 첨가된 가

Table 1. Power law parameters and Casson yield stress of cross-linked starch with different concentrations of cross-linking agents¹⁾ at 25°C

Sample	Apparent viscosity $\eta_{a,100}$ (Pa·s)	Consistency index K (Pa·s ⁿ)	Flow behavior index n (-)	Casson yield stress σ_{oc} (Pa)
Native	1.59±0.02 ^c	8.81±0.33 ^c	0.63±0.01 ^a	6.75±0.03 ^c
Cross-linked (0.125%)	1.59±0.01 ^c	9.78±0.47 ^c	0.61±0.01 ^b	6.85±0.13 ^c
Cross-linked (0.25%)	2.33±0.01 ^b	26.02±0.59 ^b	0.48±0.00 ^c	10.39±0.03 ^b
Cross-linked (0.5%)	3.21±0.03 ^a	44.54±1.41 ^a	0.43±0.00 ^d	13.55±0.19 ^a

Values with different letters within the same column differ significantly ($P < 0.05$).

¹⁾Cross-linking agents: 10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride.

교제의 농도가 증가할수록 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었다. Casson 항복응력(σ_{oc})은 6.75~13.55 Pa 범위를 나타내었고, 가교화 감자전분 분산액에서 천연 감자전분 분산액보다 유의적으로 높게 나타났고, 첨가된 가교제의 농도가 증가할수록 유의적으로 증가하였다. 본 연구에서 나타난 점조도 지수(K), 겔보기 점도($\eta_{a,100}$), 항복응력(σ_{oc})의 증가는 acetylation 시킨 adipic acid 가교화 찰감자전분(15), STMP 가교화 옥수수전분(19), $POCl_3$ 가교화 고구마전분(20) 분산액의 연구 결과와 일치하였다.

동적 점탄 특성

Fig. 3은 25°C에서 측정된 천연 감자전분 분산액과 가교제 농도에 따른 가교화 감자전분 분산액의 진동수(frequency, ω)에 따른 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G''), 복소 점도(η^*) 및 $\tan \delta$ 의 변화를 보여주고 있다. 본 연구에서 수행한 천연 감자전분 분산액과 모든 가교화 감자전분 분산

액의 G' 과 G'' 수치는 적용된 진동수 범위(0.63~62.8 rad/s) 내에서 ω 가 증가함에 따라 증가하였으며, G' 의 수치가 G'' 의 수치보다 높은 수치를 나타내었다. 따라서 천연 감자전분과 가교화한 감자전분 분산액은 점성적 성질(액체적 성질)보다 탄성적 성질(고체적 성질)이 강하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한, η^* 는 ω 가 증가함에 따라 감소하고 있어 감자전분 분산액은 shear-thinning 거동을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 결과는 정상유동 특성에서 power law 모델식의 n 값으로부터 확인한 shear-thinning 거동과 일치한다. 또한, 이는 Yoneya 등(13)이 가교제로 $POCl_3$ 를 고형분 대비 0.004~0.5%의 농도로 첨가하여 변성시킨 감자전분 분산액의 동적 점탄 특성 연구에서도 유사하게 관찰되었다.

Table 2는 6.3 rad/s에서 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액의 G' , G'' , $\tan \delta$ 및 η^* 결과를 나타내고 있다. 천연 감자전분 분산액과 비교하여 모든 농도의 가교화 감자전분 분산액의 G' , G'' 및 η^* 값이 유의적으로 크게 나타

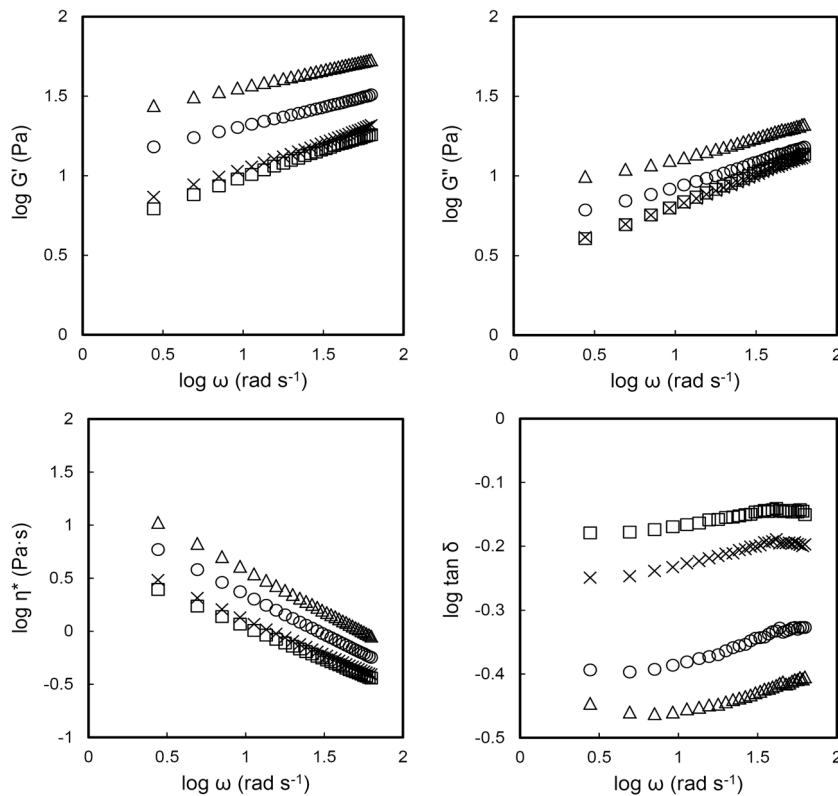


Fig. 3. Plots of $\log G'$, $\log G''$, $\log \eta^*$, and $\tan \delta$ versus $\log \omega$ (frequency, rad s^{-1}) for cross-linked potato starch with different concentrations of cross-linking agents (10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride) at 25°C. (□) native, (×) 0.125%, (○) 0.25%, (△) 0.5%.

Table 2. Storage modulus (G'), loss modulus (G''), complex viscosity (η^*) and $\tan \delta$ values at 6.3 rad/s of cross-linked starch with different concentrations of cross-linking agents¹⁾ at 25°C

Sample	G' (Pa)	G'' (Pa)	η^* (Pa·s)	$\tan \delta$
Native	7.98±0.33 ^d	5.31±0.15 ^c	1.52±0.06 ^d	0.44±0.01 ^a
Cross-linked (0.125%)	9.66±0.45 ^c	5.54±0.12 ^c	1.77±0.07 ^c	0.33±0.02 ^b
Cross-linked (0.25%)	17.81±0.72 ^b	7.39±0.17 ^b	3.06±0.11 ^b	0.17±0.01 ^c
Cross-linked (0.5%)	32.95±0.20 ^a	11.46±0.04 ^a	5.54±0.03 ^a	0.12±0.00 ^d

Values with different letters within the same column differ significantly ($P < 0.05$).

¹⁾Cross-linking agents: 10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride.

났고, 첨가된 가교제의 농도가 증가할수록 가교화 감자전분 분산액의 G' , G'' 및 n^* 값이 유의적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한, G' 값(7.98~32.95 Pa)은 G'' 값(5.31~11.46 Pa)보다 크기 때문에 천연 감자전분과 모든 가교화 감자전분 분산액은 약한 겔 거동을 나타냄을 알 수 있었다.

시료의 점탄적 거동(viscoelastic behavior)을 평가하는 수치로 G' 과 G'' 의 비율인 $\tan \delta$ 가 있으며, $\tan \delta$ 값이 1보다 작으면 탄성적 성질이 크고, 1보다 크면 점성적 성질이 크다는 것을 나타낸다(21). 본 실험에서 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액의 $\tan \delta$ 값(0.12~0.44) 모두 1보다 작았고 이는 모든 감자전분 분산액에서 점성적 성질보다 탄성적 성질이 우세하게 나타난다는 것을 의미한다. 또한, 천연 감자전분 분산액의 $\tan \delta$ 값(0.44)보다 가교화 감자전분 분산액의 $\tan \delta$ 값(0.12~0.33)이 유의적으로 낮게 나타나며, 첨가된 가교제의 함량에 따라 그 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 가교화 감자전분 분산액의 탄성적 성질이 천연 감자전분 분산액보다 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3은 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액에서 $\log(G', G'')$ 및 $\log \omega$ 와의 관계식들(식 3과 4)로부터 선형회귀에 적용하여 얻어진 G' , G'' 의 기울기(n' , n'')와 G' 과 G'' 의 절편(K' , K'') 및 결정계수(R^2)를 보여주고 있다.

$$G' = K'(\omega)^{n'} \quad \text{식 (3)}$$

$$G'' = K''(\omega)^{n''} \quad \text{식 (4)}$$

G' 의 n' 값은 0.21~0.35를, G'' 의 n'' 값은 0.25~0.40을 나타내었으며 높은 R^2 결정계수를 나타냈다(0.99). 일반적으로 강한 겔의 경우 선형회귀식의 기울기가 거의 '0'에 근접하지만 약한 겔이나 고농도의 용액에서는 양(+)'의 기울기를 나타낸다(21). 따라서 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액의 동적 점탄 특성은 강한 겔과 같은 물리적 성질을 나타내며 천연 감자전분 분산액보다 가교화 감자전분 분산액이 더 강한 겔의 성질을 나타내는 것을 알 수 있었고 이는 첨가된 가교제의 농도의 증가에 비례함을 알 수 있었다. 또한, 감자전분에 첨가된 가교제의 농도가 증가함에 따라 K' 과 K'' 의 값이 유의적으로 증가하였는데, Lii 등(22)에 따르면 이러한 K' 과 K'' 의 증가는 고농도 구조에서 조밀한 입자 사이의 강한 상호결합에 기인한 것으로 설명할 수 있으며 따라서 가교제의 첨가가 감자전분 입자 간 ester 결

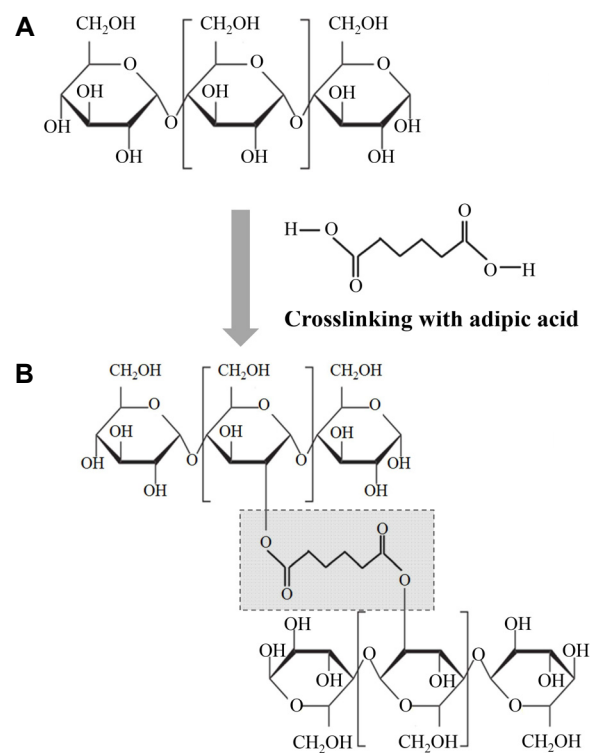


Fig. 4. Proposed chemical structure of starch reacted by cross-linking agents (10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride). (A) native potato starch and (B) cross-linked potato starch.

합에 의한 가교를 형성하기 때문에 감자전분 분산액의 점성 및 탄성 성질을 증가시킬 수 있었다.

본 연구에서는 첨가된 가교제 농도가 증가함에 따라 감자가루의 유변학적 특성이 증가하였는데, Kwak 등(23)은 이러한 경향이 전분의 hydroxyl group과 adipic acid의 carboxyl group이 알칼리 조건 하에서 공유결합 중 하나인 ester 결합을 이루어 전분 입자 사이에 새로운 가교를 형성해 더 큰 전분 입자를 형성하기 때문에 나타난다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서 사용된 가교제(10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride)가 전분 입자 내에 새로운 공유결합을 형성하기 때문에 전분 입자 간에 생성된 공유결합으로 인해 망상구조가 형성되었고(Fig. 4), 첨가된 가교제의 농도가 증가함에 따라 공유결합이 증가하기 때문에 가교화 감자전분의 정상유동 특성과 동적 점탄 특성이 향상되었다고 생각한다.

Table 3. Slope (n' , n'') and intercepts (K' , K'') of $\log(G', G'')$ versus $\log \omega$ (frequency, rad/s) data of cross-linked starch with different concentrations of cross-linking agents

Sample	G'			G''		
	K'	n'	R^2	K''	n''	R^2
Native	0.62±0.04 ^d	0.35±0.00 ^a	0.99	0.40±0.01 ^d	0.40±0.00 ^a	0.99
Cross-linked (0.125%)	0.74±0.04 ^c	0.31±0.03 ^b	0.99	0.44±0.01 ^c	0.38±0.01 ^b	0.99
Cross-linked (0.25%)	1.06±0.02 ^b	0.24±0.00 ^c	0.99	0.62±0.01 ^b	0.31±0.00 ^c	0.99
Cross-linked (0.5%)	1.35±0.00 ^a	0.21±0.01 ^d	0.99	0.86±0.00 ^a	0.25±0.00 ^d	0.99

Values with different letters within the same column differ significantly ($P < 0.05$).

¹⁾Cross-linking agents: 10 g of adipic acid+40 g of acetic anhydride.

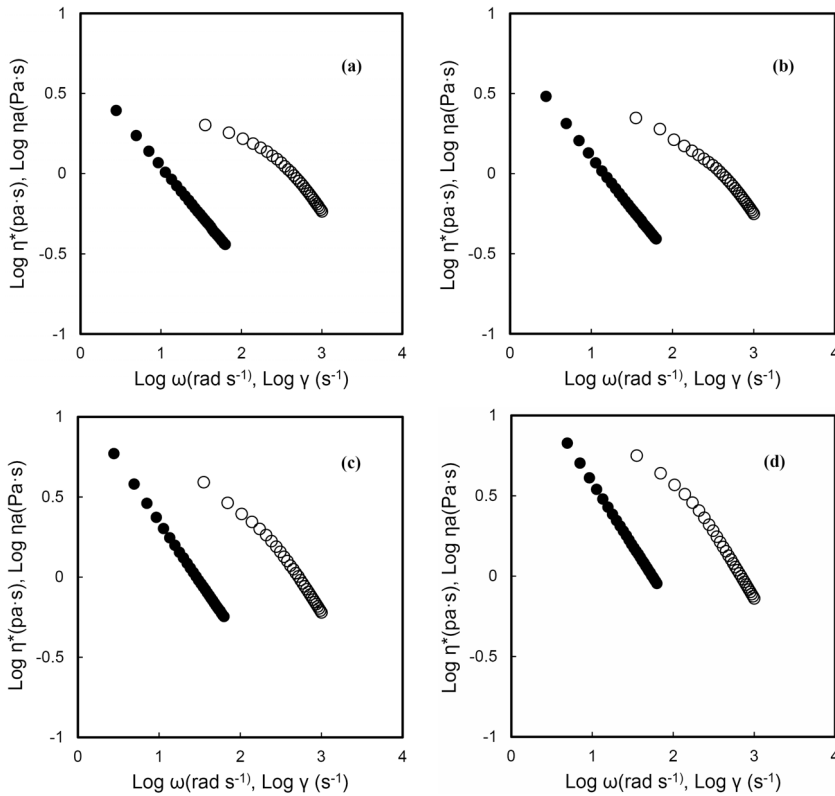


Fig. 5. Cox-Merz plots of cross-linked potato starch with different concentrations of cross-linking agents (10 g of adipic acid+ 40 g of acetic anhydride). (a) native, (b) 0.125%, (c) 0.25%, (d) 0.5%. Open symbol: η_a , closed symbol: η^* .

Cox-Merz 중첩원리

Cox와 Merz(24)는 고분자의 구조적 분석에 대한 유용한 정보를 제공하기 위해 전단속도($\dot{\gamma}$)에 따른 고분자의 겔보기 점도(η_a)와 진동수(ω)에 따른 복소점도(η^*)와의 상관관계를 제안했다. Cox-Merz 중첩원리(식 5)에 의하면 η^* 와 η_a 값은 같은 진동수(ω)와 전단속도($\dot{\gamma}$)에서 중첩되어야 한다.

$$\eta^*(\omega) = \eta_a(\dot{\gamma}) \Big|_{\omega = \dot{\gamma}} \quad \text{식 (5)}$$

Cox-Merz 원리가 적용되면 구조 파괴 없이 얻어진 동적 점탄 특성으로부터 시료의 정상유동 특성을 예측할 수 있다(25). Cox-Merz 원리는 몇몇 합성 혹은 생체고분자 분산용액들에는 잘 적용되어 왔으나 엉킴(entanglement) 및 응집(aggregate) 현상이 있는 생체 고분자 용액이나 점착성(thickness) 및 퍼짐성(spreadability)이 있는 유체 및 반고형 식품들에는 적용되지 않았다(26). 본 연구에서 사용된 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액은 Cox-Merz 원리에 잘 적용되지 않았으며 η^* 가 η_a 보다 낮은 수치를 보이면서 Cox-Merz 원리에서의 오차를 나타냈다(Fig. 5). Da Silva와 Rao 등(26)에 의하면 cross-linked waxy maize 전분 분산액이 Cox-Merz 중첩원리에 벗어난 이와 유사한 거동($\eta^* < \eta_a$)을 발견했는데 이는 전분 페이스트의 이성질적 특성으로부터 기인하는 것으로 보고 있다. 또한, η^* 와 η_a 의 값 차이는 첨가된 가교제의 농도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 보아 고농도의 가교제를 첨가할 시 Cox-Merz 원리가 잘 적용될 것으로 생각한다.

요 약

본 연구는 천연 감자전분과 adipic acid와 acetic anhydride를 혼합하여 제조한 가교제를 각각 다양한 농도(0.125, 0.25, 0.5%)로 반응시켜 제조한 가교화 감자전분의 유변학적 특성에 대해 조사하였다. 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액은 25°C에서 shear-thinning의 거동($n = 0.43 \sim 0.63$)을 냈으며, 천연 감자전분 분산액에 비해 가교화 감자전분 분산액의 점조도 지수(K), 겔보기 점도($\eta_{a,100}$), Casson 항복응력(σ_{oc}) 값이 증가하는 경향을 나타내었고, 첨가된 가교제의 농도가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 동적 점탄 특성에 의하면 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액은 모두 약한 겔과 같은 거동을 보여주었으며, G'과 G'' 값들은 첨가된 가교제의 농도와 적용된 진동수 범위(0.63~62.8 rad/s)에서 진동수(ω)가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고 이들 동적 점탄성 데이터로부터 천연 감자전분과 비교하여 가교화 감자전분 시료들은 가교제에 의해 입자 간 강한 결합을 형성하여 유변학적 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. Cox-Merz 중첩원리는 천연 감자전분 분산액과 가교화 감자전분 분산액 모두에 잘 적용되지 않았다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호: PJ0112390

32016)의 지원에 의해 이루어진 것임.

REFERENCES

1. Andre CM, Legay S, Iammarino C, Ziebel J, Guignard C, Larondelle Y, Hausman JF, Evers D, Miranda LM. 2014. The potato in the human diet: a complex matrix with potential health benefits. *Potato Res* 57: 201-214.
2. Al-Malar KI, Azzam MOJ, Abu-Jdayil B. 2000. Effect of glucose concentration on the rheological properties of wheat-starch dispersions. *Food Hydrocolloids* 14: 491-496.
3. Ahmad FB, Williams PA. 1998. Rheological properties of sago starch. *J Agric Food Chem* 46: 4060-4065.
4. Singh N, Singh J, Kaur L, Sodhi NS, Gill BS. 2003. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chem* 81: 219-231.
5. Vasanthan T, Bergthaller W, Driedger D, Yeung J, Sporns P. 1999. Starch from Alberta potatoes: wet-isolation and some physicochemical properties. *Food Res Int* 32: 355-365.
6. Rutenberg MW, Sorlarek D. 1984. *Starch derivatives: production and uses*. Academic Press Inc., London, UK. p 324-326.
7. Kim HS, Ahn SY. 1997. Effect of amylose and amylopectin on the texture of Mook. *Korean J Hum Ecol* 6: 157-166.
8. Harmansson AM, Svegmärk K. 1996. Developments in the understanding of starch functionality. *Trends Food Sci Technol* 7: 345-353.
9. Singh J, Kaur L, McCarthy OJ. 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications – A review. *Food Hydrocolloids* 21: 1-22.
10. Wurzburg OB. 1986. Nutritional aspects and safety of modified food starches. *Nutr Rev* 44: 74-79.
11. Hollinger G, Marchessault RH. 1975. Ultrastructure of acid- and enzyme-modified cross-linked potato starch. *Biopolymers* 14: 265-276.
12. Kim HS, Lee YE. 1996. Physicochemical properties of cross-linked potato starch. *Korean J Food Sci Technol* 28: 573-579.
13. Yoneya T, Ishibashi K, Hironaka K, Yamamoto K. 2003. Influence of cross-linked potato starch treated with POCl₃ on DSC, rheological properties and granule size. *Carbohydr Polym* 53: 447-457.
14. Chel-Guerrero L, Betancur AD. 1998. Cross-linkage of *Canna-*valia ensiformis** starch with adipic acid: chemical and functional properties. *J Agric Food Chem* 46: 2087-2091.
15. Luo FX, Huang Q, Fu X, Zhang LX, Yu SJ. 2009. Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch. *Food Chem* 115: 563-568.
16. Kapelko-Żeberska M, Zięba T, Spychaj R, Grysztyn A. 2015. Acetylated adipate of retrograded starch as RS 3/4 type resistant starch. *Food Chem* 188: 365-369.
17. Burrell GL, Dunlop NF, Separovic F. 2010. Non-Newtonian viscous shear thinning in ionic liquids. *Soft Matter* 6: 2080-2086.
18. Morris ER. 1989. Polysaccharide solution properties: origin, rheological characterization and implications for food system. In *Frontiers in Carbohydrate Research-1: Food Applications*. Millane RP, BeMiller JN, Cahndrasekavan R, eds. Elsevier Applied Science, New York, NY, USA. p 132-163.
19. Gao F, Li D, Bi CH, Mao ZH, Adhikari B. 2014. Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes. *Carbohydr Polym* 103: 310-318.
20. Kim BY, Yoo B. 2010. Effects of cross-linking on the rheological and thermal properties of sweet potato starch. *Starch – Stärke* 62: 577-583.
21. Yoo D, Kim C, Yoo B. 2005. Steady and dynamic shear rheology of rice starch-galactomannan mixtures. *Starch – Stärke* 57: 310-318.
22. Lii CY, Shao YY, Tseng KH. 1995. Gelation mechanism and rheological properties of rice starch. *Cereal Chem* 72: 393-400.
23. Kwak HS, Lee JE, Chang YH. 2011. Structural characterisation of β -cyclodextrin crosslinked by adipic acid. *Int J Food Sci Technol* 46: 1323-1328.
24. Cox WP, Merz EH. 1958. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 28: 619-622.
25. Da Silva PMS, Oliveira JC, Rao MA. 1998. Rheological properties of heated cross-linked waxy maize starch dispersions. *Int J Food Prop* 1: 23-34.
26. Da Silva JAL, Rao MA. 1992. Viscoelastic properties of food hydrocolloid dispersions. In *Viscoelastic Properties of Foods*. Rao MA, Steffe JF, eds. Elsevier Applied Science, New York, NY, USA. p 285-315.