

## 쌀 전분 호화액의 텍소트로픽 성질

김주봉 · 김영숙 · 이신영\* · 변유량

연세대학교 식품공학과 · \* 강원대학교 발효공학과

## Thixotropic Properties of Gelatinized Rice Starch Solutions

Ju-Bong Kim, Young-Suk Kim, Shin-Young Lee\* and Yu-Ryang Pyun

Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul

\*Department of Fermentation Engineering, Kang-Weon National University, Chuncheon

### Abstract

Rheological properties of gelatinized rice starch solutions were investigated with Brookfield rotational viscometer. The 8% starch solution showed thixotropic behavior with yield stress. The alkali gelatinized starch was more thixotropic than the thermal gelatinized one. The time dependent characteristics of starch solutions followed Tiu's model. The value of rate constant ( $a_1$ ) in Tiu's model increased linearly with shear rate, and was exponentially dependent on concentration and temperature. Temperature dependency of rate constant and apparent viscosity followed Arrhenius type equation and the activation energy were about 14.3 and 6.8 Kcal/g.mole, respectively. The  $a_1$ -value was found to be useful to evaluate changes in structural decay on the shearing time of gelatinized rice starch solutions.

### 서 론

지금까지 저자들의 연구<sup>(1-3)</sup>에 의하면 쌀전분의 호화액은 고농도에서 전단속도가 증가할수록 내부구조의 저항이 감소되는 구조점성을 나타내며, 약 8%의 농도에서 젤 형성능을 갖는다. 이는 전분호화액이란 수용액중에서 팽윤된 전분입자들이 자유롭게 분산되어 있는 상태이므로<sup>(4)</sup> 젤을 형성하는 8%내외의 농도에서는 입자들 사이의 상호작용으로 점탄성효과가 더욱 커지게 되어 시간의존성 성질이 나타남을 암시해 주는 사실이다. 일반적으로 리올로지의 시간의존특성은 물질의 구조적 특성과 밀접한 관계를 가지므로 커스타드<sup>(5)</sup>, 마아가린<sup>(6)</sup> 등 많은 식품의 품질이나 가공적성 및 실용특성평가의 중요 연구수단으로 사용되어 왔다. 그러나 전분호화액에 대해서는 구조의 복잡성과 불균일성 및 시간의존특성을 고려한 유동방정식의 결핍으로 인하여 연구된 바가 거의 없다.

그러므로 본 연구에서는 쌀전분 수용액계의 리올로지

적 연구의 일환으로 전분호화액의 시간의존특성을 회전점도계로 측정, 검토하였다. 즉 젤형성능을 갖는 농도범위(6~10%)에서 가열 및 알칼리호화액을 조제하여 이의 리올로지특성을 측정하고 Tiu<sup>(7)</sup>의 모형식을 적용하여 시간의존특성을 검토하였으며, 이에대한 물성론적 해석을 행하였다.

### 재료 및 방법

#### 재료

본 연구에 사용한 재료는 1981년에 수확한 경기도 용인군 용유면 산의 추청쌀로 60mesh로 분쇄하여 4℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

#### 전분의 분리

쌀의 전분은 알칼리 침지법<sup>(8)</sup>에 의하여 전보<sup>(9)</sup>와 동일하게 분리하였다. 분리된 전분의 일반성분은 수분 12.5%, 조단백 0.35%, 조지방 0.29%, 회분 0.08%로 쌀전분의 전형적인 값 범위이었다.

시료의 조제

전분호화액은 가능한 한 전단이력의 영향을 줄이면서 다음과 같이 조제하였다. 즉 가열호화액의 경우 증류수 70ml에 6~10%의 전분을 현탁시켜 상온에서 30분간 교반한 후, 90℃의 증류수를 가하여 250ml로 하고 65℃로 유지한 항온수조에서 서서히 교반하면서 약 10분간 가열하였다. 이 액을 90℃의 항온수조에서 45분간 가열하여 호화시킨 후 얼음물속에서 5분 이내에 냉각하고 감압오븐에서 30℃, 25mmHg의 조건으로 25분간 탈기하여 가열호화액의 시료로 하였다. 한편 알카리호화액의 경우는 0.4N KOH용액에 전분을 현탁시키고 실온에서 5분간 교반한 다음 30℃로 유지한 항온수조에서 6분간 방치하여 호화시킨 후 가열호화와 마찬가지로의 조건으로 탈기하여 시료로 하였다.

리올로지 특성의 측정 및 특성값의 산출

리올로지 특성의 측정은 Brookfield viscometer model LVT를 사용하여 spindle No. 4로 다음과 같이 행하였다. 시료를 점도계의 시료용기에 넣고 항온수조를 사용하여 30~70℃로 유지하고 0.3~12rpm의 회전속도로 계속 전단을 주면서 적당시간 간격으로 회전우력을 측정하여 행하였다. 이들 자료로부터 전단응력은 측정된 회전우력값을 사용하여 다음 식(1)에 의하여 구하였다.

$$\tau = A/2 \pi L R_1^2 \dots\dots\dots (1)$$

여기서 R<sub>1</sub>과 L은 각각 스피ndl의 반경 및 표선길이이며 A는 회전우력이다.

한편 전단속도를 비롯한 점도도수 K 유동거동지수 n, 항복응력 τ<sub>y</sub>등의 리올로지 특성값은 Charm<sup>11</sup>의 방법에 따라 ECLIPSE C330 컴퓨터를 사용하여 산출하였다.

시간의존특성의 해석

시간의존성 비뉴턴 유체식품의 유동방정식은 시간에 따른 물질구조의 변화를 나타내는 구조함수 λ를 사용하여 다음의 식(2)로 나타내어진다.<sup>11</sup>

$$\tau = \lambda (K \dot{\gamma}^n + \tau_y) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 λ는 전단시간 0일때의 초기값 1과 1보다 적은 평형값 λ<sub>e</sub>사이의 값을 갖는 시간의존성 구조함수이며 식(3)과 같이 2차반응 속도식으로 붕괴한다.<sup>12</sup>

$$\frac{d\lambda}{dt} = -k_1 (\lambda - \lambda_e)^2 \dots\dots\dots (3)$$

Tiu들<sup>17</sup>에 의하면 구조함수 λ는 겔보기점도 η의 매개함수로 표현할 수 있으며 다음 식(4) 또는 (5)와 같이 바꾸어 쓸 수 있다.

$$\frac{d\eta}{dt} = -a_1 (\eta - \eta_e)^2 \dots\dots\dots (4)$$

$$\text{또는 } 1/(\eta - \eta_e) = 1/(\eta_0 - \eta_e) + a_1 t \dots\dots\dots (5)$$

여기서 a<sub>1</sub>은 전단속도에 의존하는 구조의 파괴속도 상수이며 η<sub>0</sub>와 η<sub>e</sub>는 각각 초기 및 평형상태에서의 겔보기 점도이다. 만약 유체의 구조가 2차식으로 붕괴한다면 식(4) 또는 (5)에 의하여 여러 전단속도에서 a<sub>1</sub> 값을 구하여 유체의 시간의존특성을 검토하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 이들 관계를 이용하여 전단속도 0.12~2.4 sec<sup>-1</sup> 범위에서 a<sub>1</sub> 값을 산출하고 농도, 온도 및 호화방법과의 상관성을 조사하여 시료의 시간의존특성을 검토하였다. a<sub>1</sub> 값은 1/(η - η<sub>e</sub>)와 전단시간 t를 도시하여 얻어지는 직선의 기울기로부터 구하였으며 η, η<sub>0</sub>, η<sub>e</sub> 등의 겔보기 점도는 전단응력과 전단시간의 자료를 기초로하여 다음 식(6)을 적용하여 산출하였다.

$$\eta = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = k \dot{\gamma}^{n-1} \dots\dots\dots (6)$$

결과 및 고찰

전단시간에 따른 전단응력의 변화

가열호화한 8% 쌀전분의 호화액에 대하여 전단속도를 변화시키면서 전단시간에 따른 전단응력의 변화를 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 시료는 측정전단속도에 관계없이 모두 전단시간에 따라 전단응력이 감소하

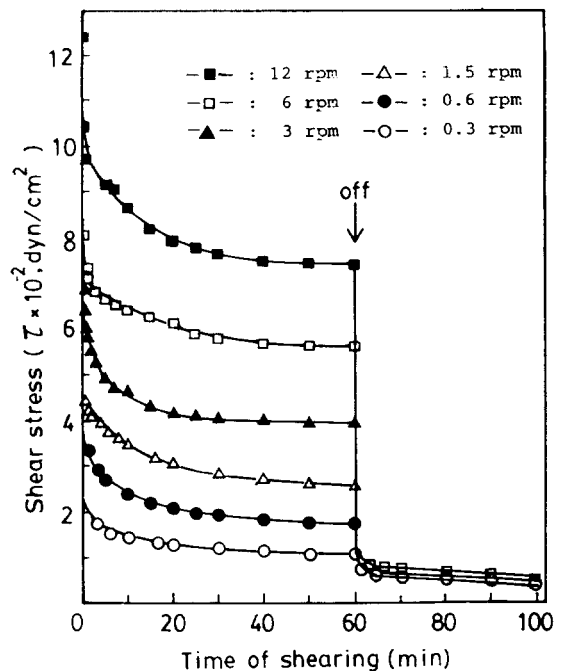


Fig. 1. Change of shear stress as a function of shear time for 8% thermal-gelatinized rice starch solution

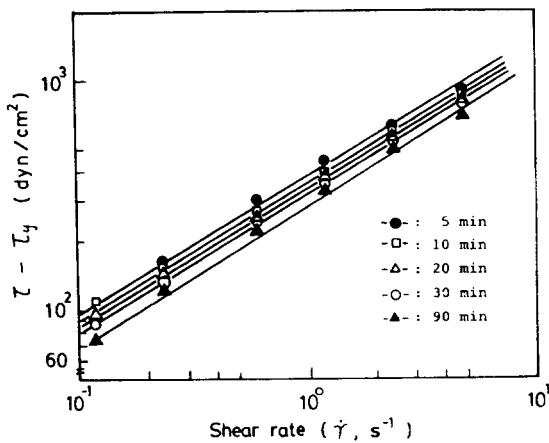


Fig. 2. Plot of  $\log(\tau - \tau_y)$  vs  $\log \dot{\gamma}$  at various shear time for 8% thermal-gelatinized rice starch solution

고 시간의존특성을 나타내었다. 전단응력의 감소는 초기 10분 이내에 급격히 감소하였으며 그 이후는 완만한 감소를 보여 약 60분후에 일정한 평형값에 도달하였다. 이와같은 사실은 8% 쌀전분 호화액이 구조의 연속적 파괴를 동반하는 텍스트로픽성질을 갖고 있으며 점성이 외에 탄성의 성질도 동시에 갖고 있는 점탄성 유체로 거동함을 의미한다.<sup>13)</sup> 박들<sup>14)</sup>은 밤전분호화액은 1.6% 농도에서 시간의존성을 나타내며 약 40분후에 평형전단응력값에 도달한다고 하였으며, 변들<sup>15)</sup>은 고추장의 유동특성연구에서 전단시간에 따른 전단응력의 감소는 80분후 평형에 도달한다고 보고하였다. 한편 평형점도에 도달한 후 그림중의 "off" 위치에서 모터스위치를 끄고 잔존응력을 측정한 결과는 시료가 항복응력을 갖는 것으로 나타났으며 그 값은 약 39dyne/cm<sup>2</sup>이었다. 따라서 8% 쌀전분의 가열호화액은 항복응력을 갖는 텍스트로픽 유체임을 확인할 수 있었다.

시간의존특성의 해석

Fig. 2는 전단시간을 매개변수로하여 전단응력에서 항복응력을 빼값( $\tau - \tau_y$ )과 전단속도의 관계를 양대수 좌표에 도시하여 얻은 유동곡선이다. 그림에서 보는 바와같이 유동곡선들은 서로 다른 전단시간에서 서로 평행한 직선관계를 보여주었다. 이는 쌀전분 호화액의 유동거동이 시간을 매개변수로 하는 간단한 동력학적 유동모형식으로 표현할 수 있음을 나타내는 것으로 Tiu들의 시간의존성 유동모형식의 적용이 가능함을 의미한다. Tiu들의 유동모형식에 의하면 앞서 고찰한 바와같이  $1/(\eta - \eta_e)$ 와 전단시간 t사이에는 직선관계가 나타나게 된다. 시료전분의 경우 Fig. 3에서 보는 바와같이 각 전단속도에서 약 20분의 전단시간까지 모두 직선

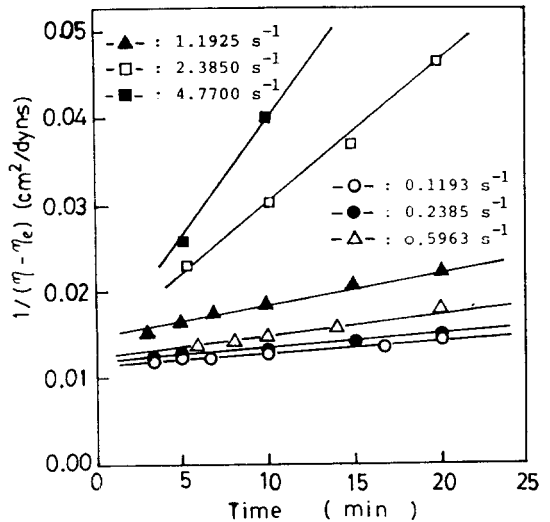


Fig. 3. Linear relationship between  $1/(\eta - \eta_e)$  and time for 8% thermal-gelatinized rice starch solution

관계를 보이고 Tiu들의 모형식에 잘 적용되었다. 그림으로 나타내지는 않았지만 20분이후에서는 직선관계에서 벗어났는데 이는 평형시간에 도달할 수록  $\eta$ 가  $\eta_e$  값에 접근하여  $\frac{1}{(\eta - \eta_e)}$  값이 무한값이 되기 때문이며<sup>16)</sup> 따라서 구조가 2차반응식으로 붕괴된다고 한 Tiu들의 모형식은 초기 20분에만 적용됨을 알 수 있다. 한편 Fig. 3의 각 직선의 기울기로부터  $a_1$  값을 구한 결과 Table 1과 같다.  $a_1$  값은 전단속도가 증가함에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 전단속도가 증가함에 따라 구조의 파괴속도가 커지며 직선관계가 성립하는 시간 즉, 구조가 2차반응속도식에 의하여 붕괴되는 시간이 점차 짧아짐을 의미한다. 아울러 이와같은 사실은  $a_1$  값이 전분호화액의 계의 상태 즉, 구조적변화와 밀접한 상관성을 갖고 있음을 시사한다고 볼 수 있다.

$a_1$  값의 농도 및 온도 의존성

$a_1$  값이 일종의 구조적변화를 나타내는 특성값이라면 농도 및 온도에 크게 의존할 것으로 볼 수 있다.  $a_1$  값

Table 1. The values of  $a_1$  at various shear rates for 8% thermal gelatinized rice starch solution

Shear rate (S <sup>-1</sup> )	Rate constant (cm <sup>2</sup> /dyn·s <sup>3</sup> )
0.1193	2.63 × 10 <sup>-4</sup>
0.2385	2.90 × 10 <sup>-4</sup>
0.5963	5.14 × 10 <sup>-4</sup>
1.1925	6.83 × 10 <sup>-4</sup>
2.3850	1.48 × 10 <sup>-3</sup>

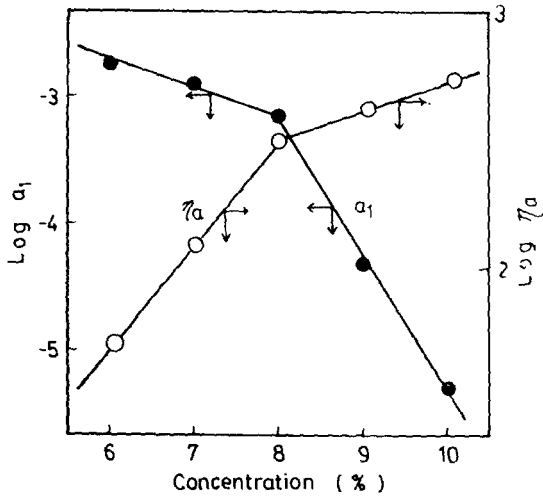


Fig. 4. Concentration dependency of  $a_1$  and  $\eta_a$  for thermal-gelatinized rice starch solution

의 농도의존성을 알아보기 위하여  $\log a_1$  과 농도 C 사이의 관계를 6~10%의 전분농도에서 조사하였으며 그 결과를 겔보기점도의 변화와 함께 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서  $\log a_1$  값은 전분농도 8%를 전후하여 기울기가 서로 다른 직선관계를 나타냈으며 겔보기 점도의 농도의존성경향과 역의 상관성을 나타내었다. 겔보기 점도의 농도의존성이 서로 다른 기울기를 갖는 직선으로 되는 것은 최대팽윤값 및 미셀의 형성과 관련한 전분 호화액의 구조적특성이 달라지기 때문으로 두 직선의 교점의 농도는 겔형성능을 나타내는 정도이다. 따라서  $a_1$  값이 구조적 특성의 변화를 반영하는 지표값 이라고 본 앞의 생각을 입증하며, 팽윤입자들의 상호작용에 크

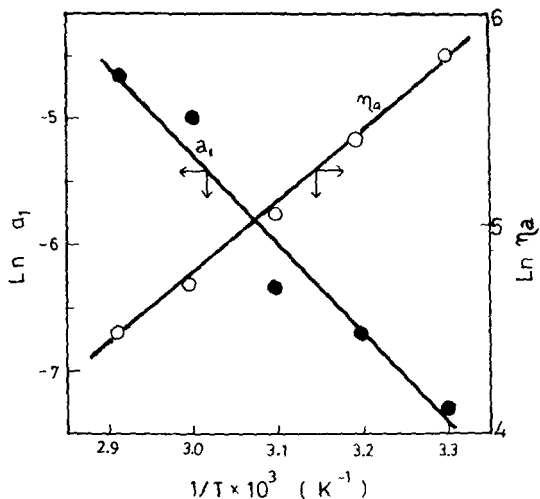


Fig. 5. Arrhenius plot of  $a_1$  and  $\eta_a$  for 8% thermal-gelatinized rice starch solution

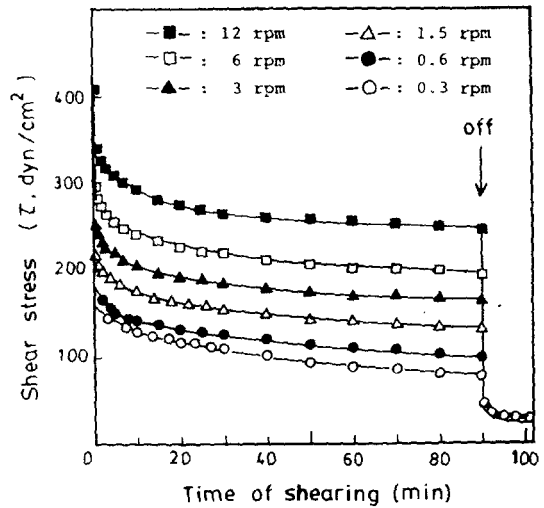


Fig. 6. Change of shear stress as a function of shear time for 8% alkali-gelatinized rice starch solution

게 영향을 받는 구조적변수임을 알 수 있다. 한편  $a_1$  값의 온도의존성을 살펴보기 위하여 측정온도 30~70°C에서  $\frac{1}{T}$ 에 대한  $\log a_1$  값을 도실했던 결과는 Fig. 5와 같다.  $\log a_1$  과  $\frac{1}{T}$  사이에는 직선관계가 성립하여  $a_1$  의 온도의존성은 다음의 Arrhenius식에 잘 따랐다.

$$a_1 = A \exp(-E_a/RT) \dots \dots \dots (7)$$

여기서 A는 빈도인자,  $E_a$ 는 활성화에너지이다. Fig. 5의 직선의 기울기와 절편으로부터 선형최소사승법으로 구한  $a_1$ 의 활성화에너지와 빈도인자값은 각각 14.3 kcal/g·mol,  $1.2 \times 10^7$  dyne·s/cm<sup>2</sup> 이었다. 또한, 역시 Fig. 5의  $\log \eta$ 와  $\frac{1}{T}$ 의 관계로부터 구한 활성화에너지와 빈도인자값은 6.79 kcal/g·mol 및  $4.01 \times 10^{-3}$  dyne·s/cm<sup>2</sup> 이었다. 활성화에너지값이 클수록 온도의존성은 크므로  $a_1$  값은  $\eta$  값보다 더욱 온도변화에 민감함을 알 수 있다. 그러므로  $a_1$  값은 전분호화액의 구조적특성평가의 지표값으로서 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

알카리 호화액의 시간의존특성

가열호화액과의 비교검토를 위하여 8% 쌀전분을 알카리호화시키고 여러 전단속도에서 전단시간에 따른 전단응력의 변화를 조사하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 알카리호화액의 경우도 가열호화액의 경우와 비슷한 경향을 보였으나 가열호화액보다 대응하는 전단응력의 값은 훨씬 낮았으며 평형에 도달하는 시간도 30분이나 긴 약 90분인 것으로 나타났다. 한편 Fig. 7은 Fig. 1 및 Fig. 6의 가열 및 알카리 호화액에 대

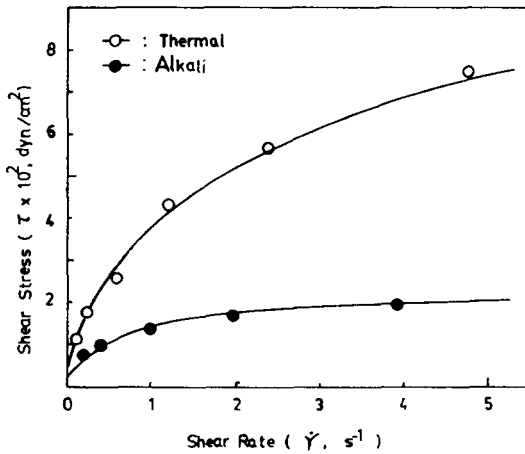


Fig. 7. Plot of shear stress vs. shear rate for 8% gelatinized rice starch solution

한 평형전단응력값을 전단속도에 대하여 도식한 결과이다. 두 시료 모두 전단응력-전단속도관계는 비직선관계를 보이고 항복응력을 갖는 의가소성유체로 나타났다. 이들 관계로부터 항복응력  $\tau_y$ , 점조도지수 K 및 유동거동지수  $\eta$ 를 구한 결과는 Table 2와 같다.  $\eta$  값은 가열호화액이 0.63, 알카리호화액이 0.45로 알카리호화액이 의가소성이 더 강한 것으로 나타났으며 보고된 사실들과 잘 일치하였다.<sup>(15)</sup> 그러나 항복응력과 점조도지수값은 알카리호화액이 작고 흐름에 대한 저항이 더 적은 것을 보여주었다. 또 각 전단속도에서의  $a_1$  값을 구한 결과를 나타낸 Table 3에서 보면 전단속도의 증가에 따른  $a_1$  값의 증가는 가열호화액의 경향과 일치하였으나 대응하는 전단속도에서의  $a_1$  값은 대체로 가열호화액보다 작았다. 즉 알카리호화액의 경우가 구조의 파괴속도가 더 작음을 보여주었다. 이상의 사실들은 알카리호화액이 가열호화액보다 시간의존성이 더 크나 전단에 대해 안정함을 보여주는 사실이라 판단된다. 일반적으로 입자의 크기, 입자간의 상호작용 및 입자 크기의 불균일성은 점도상승의 주요원인으로 알려져 있으므로<sup>(16)</sup> 가열호화액과 알카리호화액의 이러한 차이는 알카리호화액이 가열호화액과 비교하여 전분입자의 분해정도가

Table 2. Rheological parameters of 8% gelatinized rice starch solutions

	Consistency index, K (dyn·S <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> )	Flow behavior index, n (-)	Yield stress, $\tau_y$ (dyn/cm <sup>2</sup> )
Thermal gelatinized	377.25	0.63	39.4
Alkali gelatinized	94.95	0.45	31.87

Table 3. The values of  $a_1$  at various shear rates for 8% alkali gelatinized rice starch solution

Shear rate (S <sup>-1</sup> )	Rate constant (cm <sup>2</sup> /dyn·S <sup>2</sup> )
0.196	1.78 × 10 <sup>-6</sup>
0.392	4.39 × 10 <sup>-6</sup>
0.980	1.55 × 10 <sup>-5</sup>
1.960	3.26 × 10 <sup>-5</sup>
3.920	6.16 × 10 <sup>-5</sup>

높고 입자간의 상호작용이 강한 것에 기인하는 것으로<sup>(14)</sup> 보여진다.

요 약

6~10% 쌀전분의 가열 및 알카리호화액에 대하여 시간의존성 리올로지특성을 회전점도계를 사용하여 검토하였다. 시료 모두 항복응력을 갖는 텍스트로픽유체로 거동하였으나 알카리호화액의 시간의존성이 더 컸으며 전단에 대한 안정성을 보였다. 시간의존특성은 전단 시간 20분까지 Tiu들의 유동모형식에 잘 적용되었으며 식에 포함된 구조의 파괴속도상수  $a_1$  값은 호화액의 구조적상태변화와 밀접한 상관성을 갖는 것으로 나타났다.  $a_1$  값은 전단속도에 대하여는 두시료에서 모두 직선적인 증가경향을 보였으며 농도 및 온도에 대하여는 겔보기 점도와 마찬가지로 지수적인 관계를 나타내었다. 8% 쌀전분의 가열호화액에 대한  $a_1$ 의 온도 의존성은 겔보기점도보다 더 큰것으로 나타났으며 30~70°C에서 측정 한  $a_1$  및 겔보기 점도의 활성화에너지는 각각 6.8 및 14.3 kcal/g·mol 이었다.

참고문헌

- Lee, S.Y., Pyun, Y.R., Cho, H.Y., Yu, J.H. and Lee, S.K.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 29 (1984)
- Lee, S.Y., Cho, H.Y., Kim S.K., Lee, S.K. and Pyun, Y.R.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 273 (1984)
- Kim, Y.S., Kim, J.B., Lee, S.Y. and Pyun, Y.R.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 11 (1984)
- Wegner, H. and Winkler, S.: *Stärke*, **6**, 187 (1954)
- Longrée, K., Beaver, S., Back, P. and Nowrey, J.E.: *J. Agr. Food Chem.*, **14**, 653 (1966)
- Higgs, S.J. and Norrington, R.J.: *Process Biochem.*, **615**, 52 (1971)

7. Tiu, C. and Boger, D.V.: *J. Texture Studies*, **5**, 329 (1974)
8. Horiuchi, H. and Tani, T.: *Agr. Biol. Chem.*, **30**, 457 (1966)
9. Yamamoto, K., Sawada, S. and Onogaki, T.: *Denpun Kagaku*, **20**, 99 (1973)
10. Charm, S.E.: *Adv. Food Research*, **11**, 355 (1962)
11. Cheng, D.C.H. and Evans, F.: *Brit. J. Appl. Phys.*, **16**, 1599 (1965)
12. Petrellis, N.C. and Flumerfelt, R.W.: *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 291 (1973)
13. Lancaster, F.B., Conway, H.F. and Schwab, F.: *Cereal Chem.*, **43**, 637 (1966)
14. Park, Y.H., Kim, S.K., Lee, S.Y. and Kim, J.B.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 314 (1984)
15. Pyun, Y.R., Lee, S.Y., Yu, J.H. and Kwon, Y.J.: *Korean J. Food Sci. Technol.*, **12**, 18 (1980)
16. Saravacos, G.D.: *J. Food Sci.*, **35**, 122 (1970)
17. Horiuchi, H.: *Agr. Biol. Chem.*, **36**, 2569 (1972)
18. Sato, S., Oka, S. and Shigeta, S.: *Agr. Biol. Chem.*, **33**, 1134 (1969)

---

(1984년 10월 5일 접수)