

보리전분젤의 역학적 성질

이신영 · 김광중* · 이상규*

강원대학교 발효공학과* 대전 기계창

Mechanical Properties of Barley Starch Gels

Shin-Young Lee, Sang-Kyu Lee* and Kwang-Joong Kim*

Department of Fermentation Engineering, Kangweon National University, Chuncheon

*Taejon Machine Depot, Taejon

Abstract

Mechanical properties of 9-30% starch gels from naked and covered barley were investigated with rheometer or rotation viscosimeter. The compression-penetration curves of 20 and 30% gels were characterized by deformations containing elastic, plastic and fracture regions under the load of 0-2kg. The compressive stress relaxation test showed that the viscoelastic properties of 20% gels may be represented by four element Maxwell model consisting of two Maxwell element in parallel. Also, stress-decay under the steady shear of 9% covered starch gel was able to be interpreted by linear viscoelastic model and stress-decay process was suggested to be effective to investigate the effect of temperature or additives on gel structure.

서 론

전보에서⁽¹⁾ 저자들은 쌀보리와 겉보리 전분의 회석 및 농후 수용액에 대한 리올로지적 성질을 정량적으로 규명하고, 보리 이용면의 가공적성을 이해하는 기초자료를 제공한 바 있다. 그러나 젤을 형성하지 않는 농도범위에만 국한하여 점성유체로서의 거동만을 취급하였다. 전분젤은 아밀로오스, 아밀로펙틴의 여러 분자량의 단분자와 그의 응집체 또는 이들의 응집체가 2차적으로 결합하여 형성되는 복잡한 구조의 겔로^(2,3) 단순한 점성유체나 탄성고체라기 보다는 복잡한 점탄소성체로 거동한다. 이의 독특한 리올로지적 또는 역학적 성상은 각종 실용가치를 결정하고 생체내에 있어서는 생물 리올로지적 역할을 하고 있다. 전분젤의 역학적 물성에 관하여는 젤구조의 복잡성과 불균일성으로 식품의 물성에 관한 이론의 적용이 어려워 비교적 연구된 바가 적다^(2,3) 따라서 본 연구에서는 쌀보리와 겉보리 전분의 젤을 조제하여 압축과피 및 응력완화 시험을 행하고 역학모형에 의한 해석으로부터 그의 구조성을 현상론적 관점에서 해석하고자 하였다.

재료 및 방법

재 료

본 연구에 사용한 재료는 전보의⁽¹⁾ 사용 재료와 동일한 1983년도에 수확한 강원도 홍천산의 겉보리(올보리) 및

전남 광주산의 쌀보리(새도하다가)이다. 보리는 도정후 60mesh로 분쇄하고 4°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

전분의 제조

보리의 전분은 알칼리 침지법^(4,5)에 의하여 전보⁽¹⁾와 동일하게 제조하였으며, 제조한 전분의 수분은 쌀보리와 겉보리 전분에서 각각 13.22% 및 11.20%이었다.

전분젤의 조제

전분젤의 조제는 pudding cup법⁽³⁾ 및 Collison방법⁽⁶⁾을 조합, 개량하여 다음과 같이 9, 20 및 30% 젤을 조제하였다. 즉, 소정농도의 전분현탁액을 비이커에 취하고 70°C의 항온수조에서 5~7분간 교반하였다. 이를 내부를 epoxy수지로 coating한 직경 4.6cm의 brass제 용기(지름 4.6cm×높이 3.6cm)에 깊이 2cm가 되도록 붓고 65°C에서 10분간 유지한 다음, 1.5°C/min의 속도로 95°C까지 가열한 후 이 온도에서 10분간 가열하여 호화시켰다. 호화된 전분은 5°C의 냉장고에서 3시간 냉각시킨후 25°C 또는 30°C를 유지하면서 젤의 물성측정용 시료로 하였다. 이때 9%의 경우는 정상전단(steady shear)하의 응력완화를 보기 위하여 제조하였으며 첨가제의 영향을 검토할 경우는 글리세린과 요소(urea)를 전분농도에 대하여 각각 10, 20 및 30%를 첨가한 후 조제하였다.

물성의 측정

시료의 물성은 정속압축파괴시험, 압축응력완화시험(20 및 30% 겔) 및 정상 전단 하의 응력완화시험(9% 겔)으로 나누어 다음과 같이 행하였다. 즉, 전자의 경우는 Fudoh Rheometer NRM-2002J(일본부동공업제)로 측정항목에 따라 전용 adaptor를 사용하고 압축속도 2 및 30cm/min으로 25°C에서 응력-변형 또는 시간곡선을 부속 pen recorder(Model RV-12H)를 사용하여 기록지속도 10cm/min의 속도로 자동기록하므로서 행하였다. 후자의 경우는 회전점도계(Brabender viscotron)을 사용하여 30~70°C의 온도범위에서 일정 전단속도(45sec⁻¹)로 전단시간(0~35sec)에 따른 전단응력의 변화 및 점도계의 모터를 끈후의 전단응력 변화를 부속 X-Y-t 기록계로 자동기록하여 측정하였다.

물성 특성값의 산출 및 해석

정속압축파괴 특성은 실험으로 얻은 압축력-변형곡선으로부터 탄성율ε, 점성율η, 최초의 파괴력F₁, 최종의 파괴력F₂ 및 탄성변형에 요하는 단위체적당의 파괴에너지 w값을 Peleg^{7,8}가 제창한 역학모형을 적용하여 산출, 해석하였다. 한편 압축응력완화특성은 일반화한 Maxwell 모형(generalized Maxwell model)을 적용하고,^{9, 10} 일정변형에서의 응력완화탄성율ε을 나타내는 다음식(1)로부터 해석하였다.

$$\epsilon(t) = \sum_{i=1}^n \epsilon_i \exp(-t/\tau_i) \quad (1)$$

ε_i 및 τ_i는 각각 임의의 시간에서의 탄성율 및 응력완화 시간이며 Tobolsky 및 Murakami¹¹의 컴퓨터 프로그램을 응용하여 Apple II 컴퓨터로 산출하였다. 한편 정상전단하의 응력완화는 Fignon과 Shoemaker¹²이 제안한 모델에 의하여 최대전단응력 τ_{max}와 평형전단응력 τ_e를 구하여 해석하였다. 이때 응력완화시간λ는 Elliott¹³이 제안한 다음식(2)에 의하여 구하였다.

$$\tau - \tau_e = (\tau_{max} - \tau_e) \exp(-t/\lambda) \quad (2)$$

결과 및 고찰

압축파괴특성

쌀보리와 건보리전분의 압축파괴특성을 살펴보기 위하여 두시료의 20및30%겔을 하중 0~2kg에서 2cm/min의 압축속도로 정속압축하고 10cm/min의 기록지속도로 기록한 다음 그 파괴과정을 압축력-변형곡선으로 하여 각 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다. 시료전분겔의 하중시

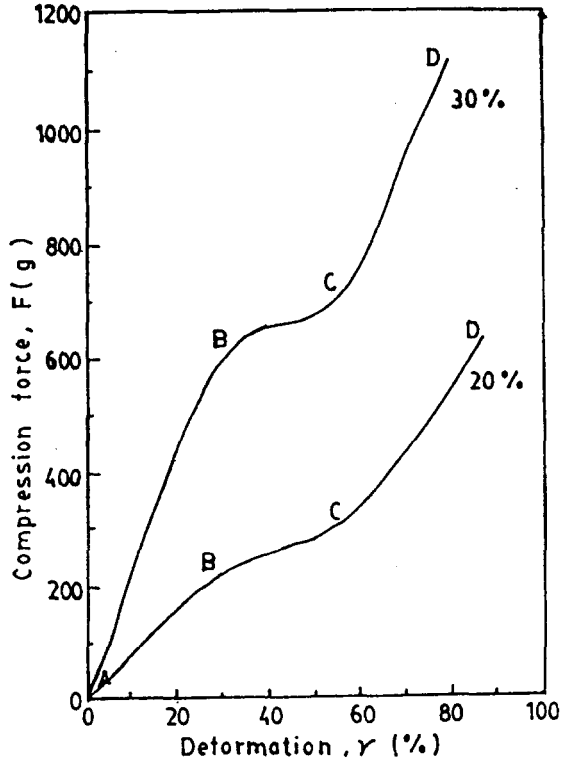


Fig. 1. Compression-deformation curves of naked barley starch gels of 20 and 30% at 25°C

의 곡선A-B-C-D는 품종의차이 없이 비슷한 양상을 보였으며 결정성 고분자 및 교질상물질의 전형적 거동¹⁴과 유사하였다. 즉, 특성곡선은 대략 탄성변형을 나타내는 직선부분(A-B), 전분립의 전단유동으로 작은 압축력에서도 급격히 변형되는 소성변형부분(B-C) 및 변형증가율이 작고 압축력이 급격히 증가하면서 파괴되는 부분(C-D)으로 되었으며 Peleg⁸의 역학모형으로 잘 설명할 수 있음을 보였다. Peleg의 역학모형을 적용하여 구한 각종의 압축파괴 특성값은 Table 1과 같다. 시료모 두 농도증가에 따라 초기 및 최종압축력은 약 2배량 증가 하였으나 변형율은 거의 비슷한 값 범위이었다. 또 쌀보리전분의 점성율은 농도증가에 따라 비슷하고, 탄성율은 약2배량 증가한 반면 건보리전분은 반대의 경향이었다. 이는 농도차 또는 품종차에 의한 겔의 구조성은 B-C부분, 즉 소성변형에서 설명할 수 있음을 보여주는 사실이다. Peleg에 의하면 이 부분은 Maxwell물체로 보는 것이 가능하므로 응력완화현상을 해석하므로써 겔의 구조적차이를 이해할 수 있을 것으로 판단하였다.

압축 응력완화 특성

Peleg의 역학모형에 의하여 Fig. 1, 2의 B-C부분에서

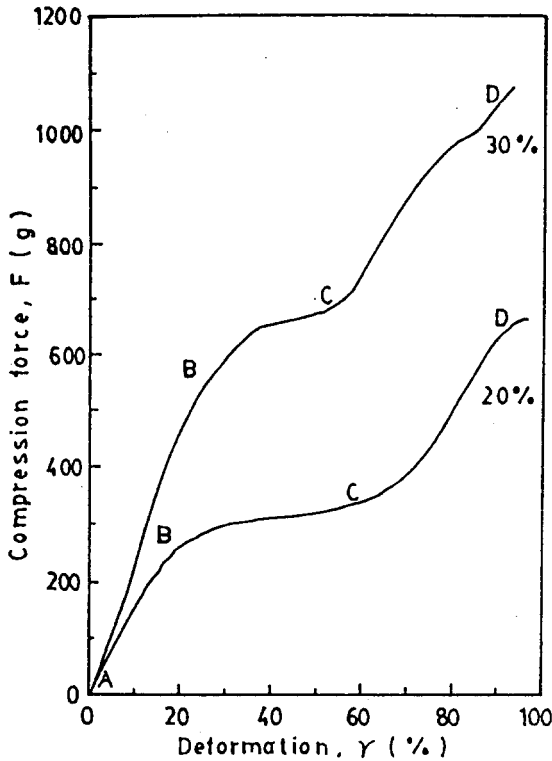


Fig. 2. Compression-deformation curves of covered barley starch gels of 20 and 30% at 25°C

는 Maxwell 물체로 보는 것이 가능하므로 이 부분에서 해당하는 약 300g의 하중하에서 25°C의 20% 쌀보리 및 겔보리전분겔의 응력완화곡선을 변형속도 0.0167 및 0.25 sec⁻¹로 압축시켜 얻었으며 그 결과는 Fig. 3과 같다. 변형량을 일정하게 유지하는 데 요하는 응력은 두 시료 모두 각 변형속도에서 초기 12~24 sec 일 때 급격히 완화한 후 완만한 완화율로 계속 완화하였다. 또 변형속도가 증가하면 부과된 변형속도에 대응하는 데 요하는 응력은 감소하고 변형이 클수록 응력이 증가한다는 보고사실⁽¹⁰⁾과 잘 일치하였다. 한편 시료의 응력은 Maxwell의 완화식에 따

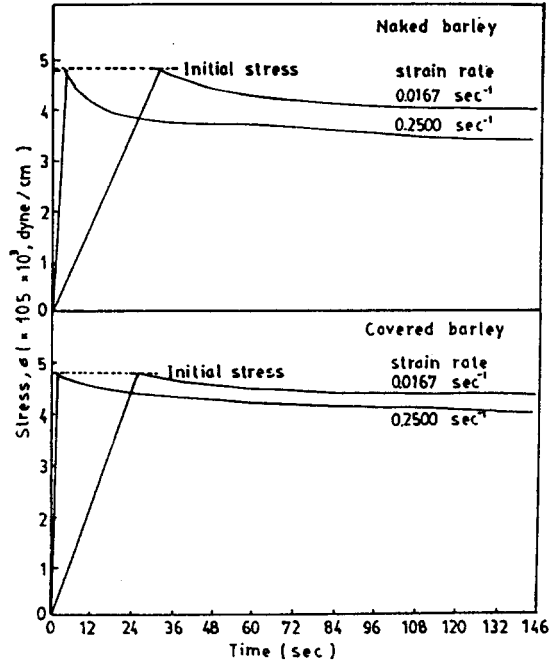


Fig. 3. Relaxations from same initial stress after loading for 20% naked and covered barley starch gels at two different strain rates

라 점차 감소하였으므로 각 Maxwell 모형의 탄성율과 응력완화시간을 구하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. 표에서 보는 바와 같이 시료의 응력완화곡선은 2개의 Maxwell 모형을 병렬로 연결한 4요소역학모형으로 설명할 수 있었다. 시료 모두 변형 속도가 증가할 수록 첫번째 Maxwell 요소의 최장응력완화시간 τ₁은 증가하였고 완화탄성율 ε₁은 감소하였다. 이는 관측시간이 짧을수록 탄성체의 성질이 강해지며 시간이 길면 점성체의 성질이 강해진다는 점탄성체에 대한 관측시간의 개념⁽¹⁰⁾과 잘 일치한다. τ₁값은 쌀보리전분이 겔보리보다 훨씬 낮은 값 범위에서 쌀보리전분에서 탄성체의 성질이 강한 경향을 보였

Table 1. Average values of mechanical parameters for naked and covered barley starch gels of 20 and 30% at 25°C

Starch	Concentration (wt. %)	F ₁ × 10 ⁵ (dyn/cm ²)	F ₂ × 10 ⁵ (dyn/cm ²)	γ ₁ (%)	γ ₂ (%)	ε × 10 ⁵ (dyn/cm ²)	η × 10 ⁵ (poise)	ω × 10 ⁴ (erg/cm ³)
Naked barley	20	2.774	4.161	24	56	1.156	8.306	0.3329
	30	4.161	9.155	28	46	2.477	9.137	1.0681
Covered barley	20	3.607	4.716	18	64	2.081	6.645	0.3246
	30	7.490	9.432	24	56	2.948	11.629	0.8989

F₁, F₂ ; fracture force at initial and last stage, respectively
 γ₁, γ₂ ; deformations corresponding to F₁ and F₂, respectively
 ε ; apparent elasticity

η ; viscosity
 ω ; breaking energy

Table 2. Values of relaxation parameters for 20% naked and covered barley starch gels at 25°C

Starch	Strain rate (sec ⁻¹)	$\epsilon_1 \times 10^4$ (dyne/cm ²)	$\epsilon_2 \times 10^4$ (dyne/cm ²)	τ_1 (sec)	τ_2 (sec)
Naked barley	0.0167	13.78	1.183	799	9.938
barley	0.2500	12.85	1.981	881	6.563
Covered barley	0.0167	14.39	0.6248	1247	11.911
barley	0.025	13.95	0.9964	1492	10.74

으며 최들⁽¹⁵⁾의 보고사실과 일치하였다. τ_1 값은 젤의 주요 3차구조의 완화과정에 대응하는 것으로 알려져있다⁽¹⁴⁾.

정상전단하의 응력완화

정상전단하의 시간에 따른 전단응력의 감소는 구조붕괴의 규명에 유효하다. 9%시료전분젤에 대하여 45sec⁻¹의 일정전단 속도하에서 전단응력의 변화를 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 시료 모두 전형적인 점탄성계의 유동거동을 보였고, Elliott들⁽¹³⁾도 버터, 마이요네즈, CMC용액등에 대하여 비슷한 결과를 얻었다. 그림으로부터 구한 τ_{max} 와 τ_e 값은 쌀보리와 겔보리전분에서 각각 60, 6.7Pa 및 73, 3.3Pa로 겔보리전분의 구조붕괴가 더욱 컸다. 또, 완화시간 λ 값은 쌀보리와 겔보리전분에서 각각 6.65 및 4.05sec이었다. 이는 쌀보리전분이 겔보리전분보다 전단에 강함을 보여주는 것으로 최들⁽¹⁵⁾의 보고사실과 잘 일치한다. 최들은 쌀보리와 겔보리의 제분특성 비교 시험에서 쌀보리 가루의 경우가 겔보리보다 안정성이 높았고 탄력성이 좋았으며 조직이 튼튼하다고 하였다. 그러나 쌀보리 가루의 아밀로그람은 겔보리 가루에서보다 높은 점성을 보인다고 하였다.

온도의 영향 : 정상전단하의 전단응력-붕괴에 대한 온

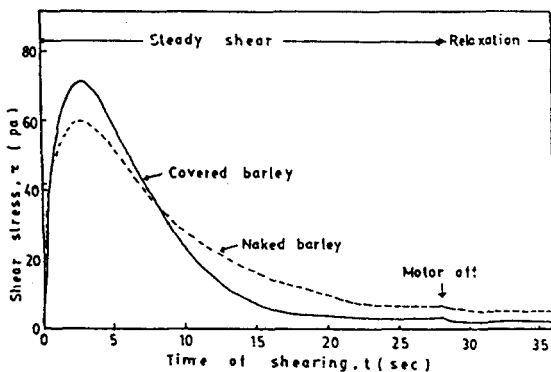


Fig. 4. Stress-decay curves of 9% naked and covered barley starch gels during steady shear and after its cessation at 30°C

도의 영향을 50, 60 및 70°C에서 조사한 결과는 Fig. 5와 같다. 겔보리전분의 경우 50°C에서 30°C에서와 마찬가지로(Fig. 4참조) 전단초기에 급격한 shear thinning을 보였으나 이외의 경우에는 전단에 안정함을 보였으며, 온도증가에 따라 더욱 커지는 경향이였다. 이는 호화온도에 가까운 고온일수록 전분입자간의 미셀결합이 강해짐을 보여주는 사실이며 양⁽¹⁶⁾도 옥수수전분에서 비슷한 결과를 얻었다.

첨가제의 영향 : 정상전단하의 전단응력-붕괴에 미치는 첨가제의 영향을 검토하기 위하여 수화억제제⁽⁶⁾로 알려진 glycerine과 수소결합의 파괴효과⁽⁶⁾가 있는 urea를 9%겔보리전분에 대하여 각각 10~30%넣어 호화정도를 30°C에서 조사하였으며 그 결과는 Fig. 6 및 7과 같다. glycerine을 첨가한 경우(Fig. 6)는 농도의 증가에 따라 더 큰 구조의 붕괴를 보였으나 대조구(Fig. 4참조)

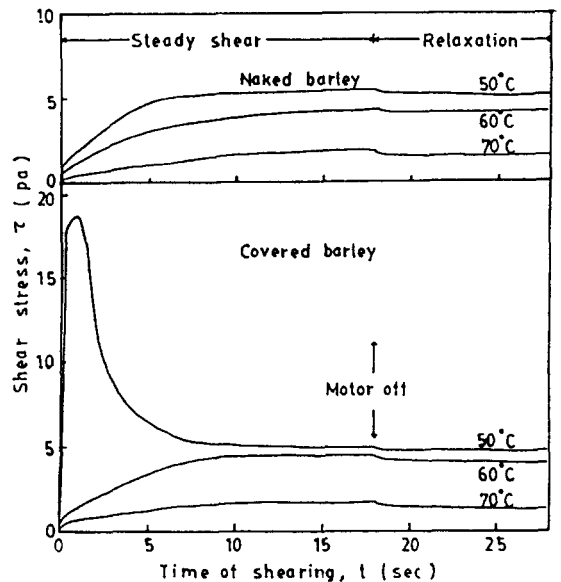


Fig. 5. Stress-decay curves of 9% naked and covered barley starch gels during steady shear and after its cessation at three different temperatures

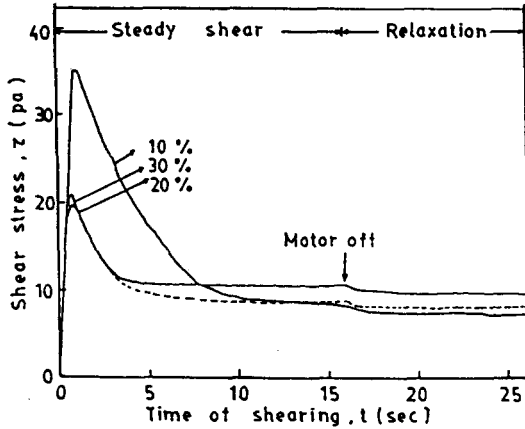


Fig. 6. Effect of glycerine for Stress-during steady shear and after its cessation at 30°C

와는 비슷한 경향이였다. 그러나 전단응력의 값은 크게 감소하였다. 이는 glycerine이 전분의 호화과정에서 수화억제제로서 작용함을 잘 반영하는 사실로 낮은 전단응력값은 수화의 억제로 전분의 호화진행이 어려워졌음을 의미한다. 한편 urea를 첨가한 경우(Fig. 7)는 초기전단에서도 구조붕괴를 보이지않고 고온에서 측정된 경우(Fig. 5참조)와 비슷하였다. 그러나 역시 대조구에 비하여 낮은 전단응력값을 나타냈으며 urea의 농도증가에 따라 감소하는 경향이였다. 이들 사실은 전단응력-붕괴곡선이 전분의 경우 겔의 구조성과 밀접한 관계를 가지며 전분겔의 구조는 수소결합이 주요하므로 urea가 수소결합의 파괴제로서 작용함을 잘 반영하는 결과이다. 구조붕괴는 많은 다른 식품의 경우 점조성의 변화를 동반하는 몇몇 분자적 또는 미시적과정⁽¹⁷⁾임이 알려져왔으나 전분에 대하여서는 충분한 검토가 이루어지지 않았다. 따

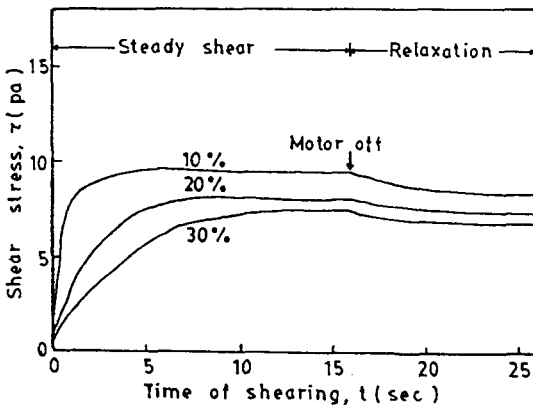


Fig. 7. Effect of urea for stress-decay curves of 9% covered starch gel during steady shear and after its cessation at 30°C

라서 전분겔 또는 paste에서 정상전단하의 전단응력-붕괴곡선은 전분의 구조와 관련되는 각종 분자적 요소의 검토에 매우 유효한 정보를 제공할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

리오메타 또는 회전점도계를 사용하여 9~30% 알보리와 겔보리전분 겔의 역학적 성질을 조사하였다. 20 및 30%보리전분겔의 압축파괴특성은 0~2kg의 하중하에서 탄성, 소성 및 파괴의 3영역을 포함한 변형을 나타내었다. 압축응력완화 곡선은 시료전분겔의 점탄성이 2개의 Maxwell모형을 병렬로 연결한 4요소역학 모형으로 설명할 수 있음을 보였다. 또 9% 전분겔에 대한 정상전단하의 응력완화는 선형점탄성 이론으로 설명할 수 있었으며 이들 응력완화과정은 전분겔의 구조에 미치는 온도 또는 첨가제영향의 검토에 유효한 것으로 시사되었다.

사 의

본 연구는 한국과학재단의 1983년도 후반기 연구지원에 의하여 수행된 2차년도 연구의 일부인 바, 재단에 깊은 사의를 표합니다.

문 헌

1. 이신영, 최준복, 천병익 : 한국식품과학회지, 17, 131(1985)
- 2.鈴木繁男, 中村道徳 : 澱粉科學實驗法, 初版, 朝倉書店, 東京, p. 161(1979)
3. 中村道徳, 鈴木繁男 : 澱粉科學ハンドブック, 初版, 朝倉書店, 東京, p. 45(1980)
4. Horiuchi, H. and Tani. T.: *Agr. Biol. Chem.*, 30, 457(1966)
5. Yamamoto, K., Sawada, S. and Onogaki, T.: *Denpun Kagaku*, 20, 99(1973)
6. Collison, r. and Elton, G.a.H.: *Starke*, 5, 164 (1961)
7. Peleg, M.: *J. Texture Studies*, 7,243(1976)
8. Wani, K. Murata, H. and Taneya, S.: *Nippon Shokuhinkogyo Gakkaishi*, 29, 259(1982)
9. Mohesenin, N. N.: *Physical Properties of Plant and Animal Materials*, Vol. 1, Gordon and Breach Science Pub., New York, p.111 (1970)
10. 宇佐見忠男 : 食品工業, 5下, 64(1966)
11. Matsuoka, S.: *In Computer Programs for Plastic Engineers* ed. by I. Klein and D.I. Marshall, Reinhold Book Co., New York, p. 176(1968)

12. Figoni, P.I. and Shoemaker, C.F.: *J. Texture Studies*, **12**, 287(1981)
13. Elliott, J. H. and Green, C. E.: *J. Texture Studies*, **3**, 194(1972)
14. 渡瀬峰男: 日本食品工業學會誌, **22**, 488(1975)
15. 최홍식, 스나이더, H.E, 권태완: 한국식품과학회지, **7**, 85(1975)
16. 양영국: 강원대학교 석사논문 (1986)
17. Shoemaker, C.F. and Figoni, P. I.: *Food Technol.* **38** 110(1984)

(1986년 3월 8일 접수)