

탈지 및 지방산 첨가가 쌀전분의 리올로지 특성에 미치는 영향

최형택 · 이신영* · 오두환

연세대학교 식품공학과, *강원대학교 발효공학과

Effects of Defatting and Reincorporation with Fatty Acid on the Rheological Characteristics of Rice Starch.

Hyeong-Taeg Choi, Shin-Young Lee* and Doo-Whan Oh

Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul

**Department of Fermentation Technology, Kwangweon National University, Chunchun*

Abstract

Rheological properties of defatted and 1% palmitic acid reincorporated rice starch solutions were investigated, comparing with nondefatted starch. Flow behavior of gelatinized starch solutions(3-7%) revealed pseudoplastic behavior with yield stress, but yield stress was decreased by defatting. Relationship between logarithmic consistency index and concentration of nondefatted starch solution was linear with single slope, but the slopes for defatted and reincorporated starch solutions were different at 3-5% and 5-7% starch concentration. The activation energies for 7% starch solutions were estimated to be 3.14-4.76 kcal/g·mol and increased slightly by defatting. All three starch solutions above 4% concentration exhibited hysteresis phenomena, but by defatting, humping phenomena was observed and thixotropic behavior were increased slightly.

Key words: rheological characteristics, defatting, reincorporation, rice starch

서 론

전분⁽¹⁾에서 저자들은 탈지 또는 지방산 첨가가 쌀전분의 이화학적 특성에 미치는 영향에 대하여 보고하였다. 탈지 또는 지방산 첨가로 쌀전분의 용해도 및 팽화력, X-선 회절양상, 호화양상 등 각종 물리화학적 성질이 크게 달라짐을 보였으며 이들 결과로부터 현저한 리올로지적 성질의 차이를 보일 것이 예측되었다.

전분의 리올로지적 성질은 각종 가공 및 용도적성 그리고 전분 구조 변화와 밀접한 관련을 가지므로 최근 전분 연구의 중요 수단으로 발전되었으며 따라서 각종 연구가 보고되었다⁽²⁻⁴⁾.

그러나 지금까지 전분중의 지질의 영향과 관련한 리올로지적 연구는 밀전분에서 탈지가 밀전분의 열적 및 유동학적 성질에 영향을 주었다는 Eliasson 등⁽⁵⁾의 연구 및 지방산의 첨가로 밀전분 paste의 유동학적 성질이 크게 변화했다는 Niihara 등⁽⁶⁾의 연구등 일부 보고가 있을 뿐 쌀전분에 대하여는 거의 보고되지 않고 있다.

그러므로 본 연구에서는 탈지 또는 지방산을 첨가한 쌀

전분 호화액의 리올로지 특성을 생전분과 비교하면서 조사 검토하였으며, 이로부터 쌀전분의 리올로지에 미치는 지질의 영향을 탐색하는 기초자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 쌀은 전분⁽¹⁾과 마찬가지로 경기도 강화에서 1984년도에 수확 도정한 아끼바레이며 전분은 역시 전분에서와 마찬가지로 방법으로 분리한 생전분(non-defatted starch, NDFS), 탈지전분(defatted starch, DFS) 및 지방산 첨가전분(reincorporated starch, RIS)으로 5°C에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

시료액의 조제

전분에 증류수를 가하여 3, 4, 5, 6 및 7% 현탁액을 만들고 5분간 잘 혼합한 다음 항온수조에서 회전 진공 증발기를 이용하여 120rpm으로 회전하면서 액의 온도가 95°C에 달한 때부터 30분간 가열시켰다. 이 호화액을 열음물속에서 3분 이내에 60°C로 냉각하고 진공오븐에서 30 inch 진공도(60°C)로 20분간 탈기한 다음 측정하고자

Corresponding author: Doo-Whan Oh, Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

하는 온도로 냉각시켜 시료액으로 하였다.

였으며 모든 계산은 Apple II 컴퓨터를 사용하여 구하였다.

리올로지특성의 측정 및 특성값의 산출

시료액의 리올로지특성 측정은 회전점도계인 Haake Rotoviscometer(Model RV 12)를 사용하여 다음과 같이 행하였다. 즉 측정온도(30-70°C)로 냉각시킨 시료액 40ml를 MV cup(I.D.=4.201cm)에 담고 역시 측정온도를 유지한 chamber에서 점도계 본체와 연결한 다음 10분간 열평형시키고 programmer(Haake PG 142)를 이용하여 회전속도에 따른 토오크(torque)를 연속 측정하였다. 이때 회전속도에 따른 토오크는 X-Y-t 기록계(Model 7015 B, Hewlett Packard)로 자동 기록하였다. 한편, 점조도지수 $K(\text{Pa} \cdot \text{S}^{-n})$, 유동지수 $n(-)$ 및 항복응력 $\tau_y(\text{Pa})$ 등 리올로지특성 값은 Herschel-Bulkley 식⁽⁷⁾ 및 Casson 식⁽⁸⁾을 적용하여 산출하

결과 및 고찰

유동형태

전분호화액(3-7%)에 대하여 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 30°C에서 측정한 결과는 Fig 1과 같다. 시료전분의 리올로지적 거동은 Hersch-Bulkley 식에 잘 적용되었으며, 전분의 전형적인 경향과도 잘 일치하였다.

Herschel-Bulkley 식을 이용하여 유동거동지수 n 및 점조도지수 K 값을 구하였으며 그 결과를 항복응력 τ_y 값과 함께 표 1에 나타내었다. 표 1에서 보는 바와 같이 시료 모두 3-7% 농도에서 유동거동지수 값은 1보다 작

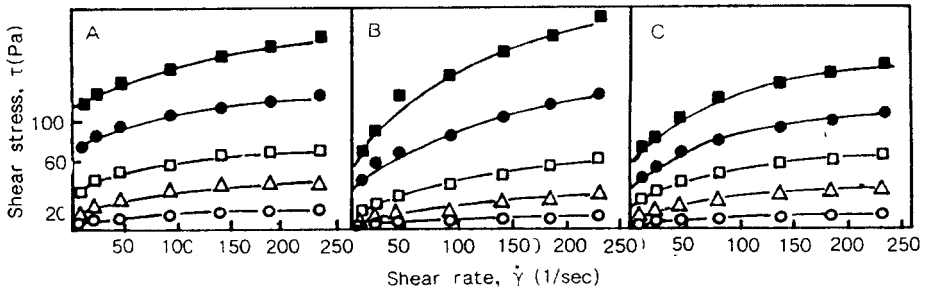


Fig. 1. Flow curves for nondefatted(A), defatted(B) and reincorporated(C) rice starch pastes at measuring temperature of 30°C.

○—○, 3%; △—△, 4%; □—□, 5%; ●—●, 6%; ■—■, 7%

Table 1. Rheological parameters of gelatinized rice starch solutions

Temperature (°C)	Concentration (g/100ml)	NDFS			DFS			RIS		
		k (Pa.s)	n (-)	τ_y (Pa)	k (Pa.s)	n (-)	τ_y (Pa)	k (Pa.s)	n (-)	τ_y (Pa)
30	3	0.32	0.72	0.36	0.19	0.74	0.09	0.29	0.67	1.01
	4	0.88	0.71	6.67	0.57	0.74	1.49	0.73	0.70	3.61
	5	1.59	0.64	22.34	1.57	0.65	8.03	1.36	0.69	9.61
	6	2.40	0.64	51.77	2.85	0.64	25.76	1.99	0.68	15.31
	7	4.76	0.58	74.18	4.18	0.67	33.65	3.28	0.62	28.01
50	3	0.24	0.74	0.52	0.13	0.75	0.05	0.25	0.72	1.19
	5	1.29	0.60	12.47	0.80	0.71	2.56	1.20	0.64	10.03
	7	3.38	0.63	38.38	2.47	0.66	15.52	2.39	0.67	16.93
60	3	0.23	0.68	0.34	0.11	0.74	0.04	0.20	0.72	0.54
	5	0.94	0.66	5.78	0.60	0.72	1.83	1.11	0.65	10.24
	7	2.71	0.65	22.91	2.37	0.63	14.46	2.36	0.66	18.67
70	3	0.20	0.72	0.36	0.08	0.77	0.03	0.19	0.72	0.51
	5	0.69	0.71	2.45	0.56	0.70	1.82	1.03	0.66	8.12
	7	2.13	0.67	17.13	2.00	0.62	16.07	2.29	0.64	19.23

고($0 < n < 1$), 항복응력 값은 0보다 컸으며, n 값은 시료의 차이없이 0.58-0.77의 값을 나타내어 항복응력을 갖는 의가스성 유체의 거동을 나타내었다. n 값은 농도 증가에 따라 비슷한 감소 경향을 보여서 농도가 높아짐에 따라 의가스성(pseudoplastic)의 성질은 강해졌으며 아울러 K 와 τ_y 의 값도 온도와 농도에 크게 의존하여 농도가 증가함에 따라 증가하고 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다.

농도의존성

점조도지수 K 값의 농도의존성을 보다 자세히 살펴보기 위하여 K 의 대수값을 여러 농도에 대하여 도시하였으며 그 결과는 그림 2와 같다. $\ln K$ 값의 농도의존성은 시료 모두 직선관계를 보여서 점조도지수 K 값과 농도의 관계는 다음과 같은 지수함수식으로 나타낼 수 있었다⁽⁹⁾.

$$K = K_c \exp(B \cdot C)$$

여기서 K_c 는 무한 희석용액에서 점조도지수($\text{Pa} \cdot \text{sec}^{-n}$), B 는 농도의존성 정도를 나타내는 상수, C 는 농도(%)이다.

생전분은 실험농도 범위에서 단일의 직선관계를 보인 반면 탈지 또는 지방산 첨가 전분의 경우는 기울기가 서로 다른 두개의 직선관계를 보였으며 직선의 기울기가 달라지는 농도는 5%이었다. 직선의 기울기가 달라지는 현상은 다른 전분에서도 나타나는 현상이며 쌀 전분은 7-8%, 옥수수 전분은 6-7%, 쌀보리 전분은 5%, 밥 전

분은 1.6% 부근에서 기울기 값이 서로 달라진다고 보고 된바있다⁽¹⁰⁻¹⁶⁾. 이들⁽¹²⁾은 이농도부근에서 전분호화액의 구조적 특성이 달라지기 때문이라고 하였으며 일반적으로 이농도에서 micelle의 형성, 겔(gel)의 형성 및 packing density 등이 밀접한 관련을 갖는 것으로 알려져 있으므로⁽¹⁵⁾ 탈지처리에 의해 겔 형성능 등 구조적 성질이 크게 변하는 것으로 판단하였다. 5% 이하에서 K_c 및 B 값은 각각 생전분에서 0.034 $\text{Pa} \cdot \text{sec}^{-n}$ 및 0.78, 탈지전분에서 0.00557 $\text{Pa} \cdot \text{sec}^{-n}$ 및 1.14 이었고 지방산 첨가전분은 0.0175 $\text{Pa} \cdot \text{sec}^{-n}$ 및 0.925 이었다. K_c 값은 지방산 첨가 전분과 생전분이 크고 B 값은 탈지전분이 커서 탈지전분의 농도의존성이 높음을 보였다. 한편 농도에 따른 항복응력의 변화를 살펴본 결과는 그림 3과 같다. 모든 시료는 농도의 증가에 따라 $\sqrt{\tau_y}$ 값이 직선적으로 증가하여 다음의 Evans 들⁽¹⁷⁾이 제안한 식에 잘 적용되었다.

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

여기서 C_0 는 전분호화액이 항복응력을 보이기 시작하는 농도, K_y 는 항복응력의 농도의존성을 나타내는 상수이다. 따라서 윗식을 적용하여 그림 3의 기울기와 절편 값으로부터 K_y 및 C_0 값을 구하였으며 그 값은 생전분에서 각각 1.935 및 2.556%, 탈지전분에서 1.375 및 2.782%, 지방산 첨가전분에서 1.0725 및 2.068%이었다. K_y 값은 생전분이 다른 시료전분보다 높은 값을 보여서 항복응력의 농도의존성은 생전분이 다소 높은 경향을 나타내었으며 C_0 값은 탈지전분이 다른 시료전분보다 다소

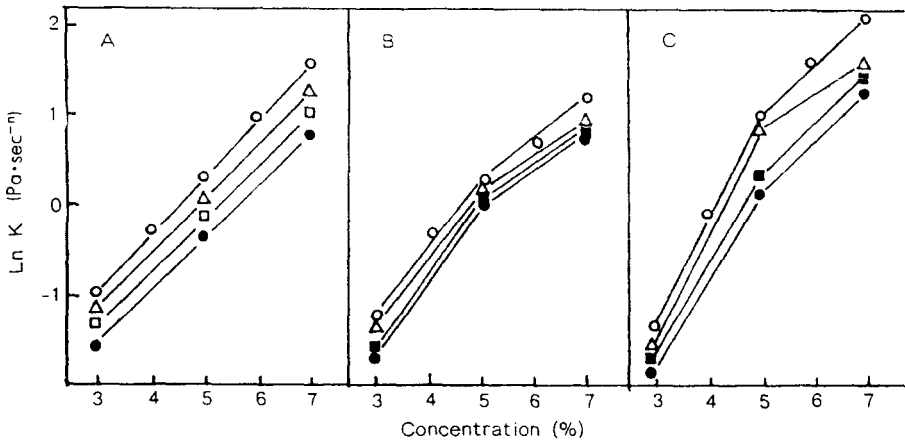


Fig. 2. Effect of concentration on consistency index of nondefatted(A), defatted(B) and reincorporated(C) rice starch pastes at various temperatures.

○—○, 30°C; △—△, 50°C; ■—■, 60°C; ●—●, 70°C

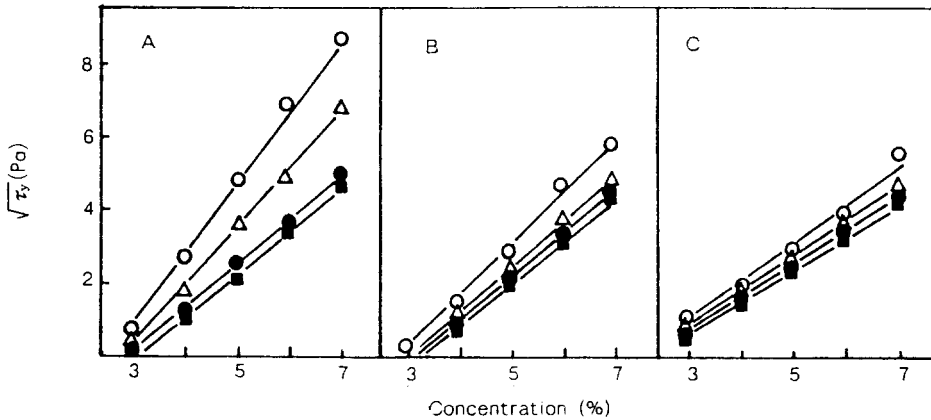


Fig. 3. Effect of concentration on $\sqrt{\tau_a}$ of nondefatted(A), defatted(B) and reincorporated(C) rice starch pastes at various temperatures.

○—○, 30°C; △—△, 50°C; ■—■, 60°C; ●—●, 70°C

높아서 탈지전분의 항복응력이 나타나기 시작하는 농도가 높음을 보였다.

온도의존성

전분호화액에 대하여 K 값의 측정온도 의존성을 검토하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. ln K 와 1/T의 관계는 시료에 관계없이 모두 직선관계를 나타내었으며 다음의 Arrhenius 식으로 설명할 수 있었다.

$$K = A_0 \exp(-E_a/RT)$$

여기서 A_0 는 빈도인자 ($\text{Pa} \cdot \text{sec}^{-n}$), E_a 는 활성화 에너지 ($\text{kcal/g} \cdot \text{mol}$), R은 기체상수 ($1.987 \text{ kcal/mol} \cdot \text{k}$)이다. 온도가 증가할 수록 K 값은 감소하는 전형적인 액체의 특성을 나타내었으며, 그림 4의 직선관계에서 기울기로부터 구한 활성화 에너지 값은 7% 농도일 때 생전분에서 $4.16 \text{ kcal/g} \cdot \text{mole}$, 탈지전분에서 $4.76 \text{ kcal/g} \cdot \text{mole}$, 지방산 첨가전분에서 $3.14 \text{ kcal/g} \cdot \text{mole}$ 이었다. 탈지전분의 활성화 에너지는 다른 전분보다 높게 나타나 탈지전분이 다른 전분보다 온도의존성이 큼을 나

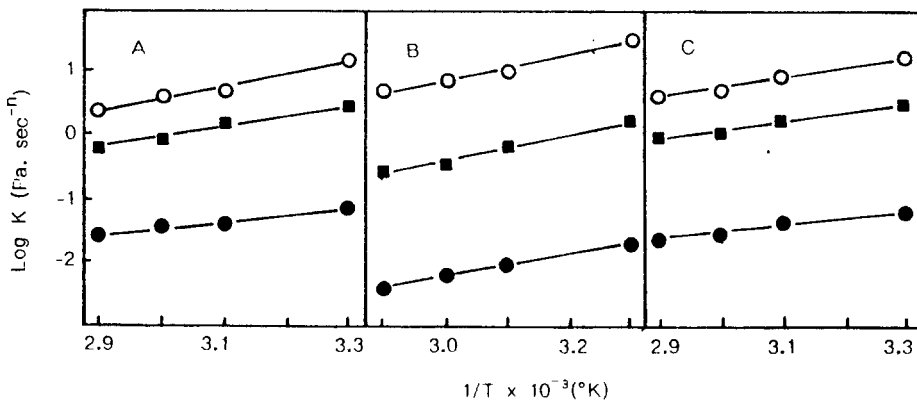


Fig. 4. Arrhenius plot of nondefatted(A), defatted(B) and reincorporated(C) rice starch pastes at various concentrations.

●—●, 3%; ■—■, 5%; ○—○, 7%

타내었다.

시간의존성

시료 전분호화액에 대하여 전단속도를 연속적으로 증가시켰다가 감소시키면서 전단응력의 변화를 30°C에서 측정 한 결과는 그림 5와 같다. 시료 모두 전단이력후 전단응력이 감소하는 틱스트로픽 거동을 보여서 연속적인 전단응력 증가와 감소에 따른 두개의 유동곡선은 일치하지 않고 hysteresis loop를 형성하였다. Shoemaker 들⁽¹⁸⁾에 의하면 전단이력 후에 전단응력이 감소하는 것은 갑작스런 전단으로 인하여 구조가 파괴됨을 의미한다. 이때 hysteresis loop의 면적은 구조의 파괴정도를 나타내며 이는 시간의존성의 전도에 비례한다. 3% 이하 농도에서는 loop가 나타나지 않았으나 4% 이상의 농도에서 loop 면적은 전분농도의 증가에 따라 다소 차이를 보여서 농도증가에 따라 시간의존성이 커지는 양상을 보였다.

또한 시료상으로는 탈지전분, 생전분, 지방산 첨가전분순으로 loop 면적이 감소되어 탈지처리로 인해 틱스트로픽 성질이 강해지는 것을 보였고 지방산 첨가로 틱스트로픽 성질이 감소됨을 보였다. Niihara 들^(6,19)도 밀전분

호화액의 유동특성에서 지방산 또는 지방산 methyl ester의 첨가는 전분 호화액의 틱스트로픽 성질을 감소시킨다고 하였다. 아울러 그는 Tenobe-somen의 제조중 지방으로부터 유리되는 유리지방산이 somen 호화액의 틱스트로픽 성질을 감소시킨다고 보고하였다. 한편 탈지전분 및 지방산 첨가전분에서는 낮은 전단속도(20-60 sec⁻¹)에서 갑작스런 전단응력의 증가 현상, 소위 humping 현상을 나타내었는데 이는 다른 식품에서도 보여지는 거동으로 큰 응집물의 entanglement 형성과 밀접한 관련을 가지며 전분의 경우는 겔형성을 의미한다⁽²⁰⁾. 따라서 이는 탈지전분 및 지방산 첨가전분이 5% 농도에서 점조도지수의 기울기가 서로 달라졌던 결과와도 잘 일치하는 것으로 이들 현상으로부터 전분내의 구조적 성질변화를 쉽게 탐색할 수 있을 것으로 판단되었다.

요 약

탈지처리한 전분시료 및 탈지후 1% palmitic acid를 첨가한 시료를 제조하여 이들의 리올로지 특성을 생전분과 비교 검토하였다. 3-7%의 전분호화액은 항복응력이 존재하는 의가스성을 나타내었으며 탈지처리에 의해 항복응력이 감소하였다. 점조도지수의 대수값과 농도의 관계는 생전분에서 단일기울기를 갖는 직선관계를 보였으나 탈지전분 및 지방산 첨가전분에서는 전분농도 5%에서 기울기가 서로 다른 두개의 직선 관계를 나타내었다. 7% 전분 시료액의 활성화에너지는 3.14-4.76 kcal/g·mol이었으며 탈지처리로 활성화 에너지는 다소 증가하였다. 또 모든 시료는 4% 이상 농도에서 hysteresis 현상을 나타내었으며, 탈지처리로 humping 현상을 나타내었으며 시간의존성도 증가하는 경향을 보였다.

문 헌

1. 최형택, 이신영, 양 용, 오두환: 탈지 및 지방산첨가가 쌀전분의 이화학적 특성에 미치는 영향, 한국식품과학회지, 20, 834 (1988)
2. Horiuchi, H.: Studies on the cereal starches, part VII, Correlations among the amylograph characteristics of rice starch and flour, *Agr. Biol. Chem.*, 31, 1003(1967)
3. Bhattacharya, K.R. and Sowhagya, C.M.: On visco-grams and viscography with the special reference to rice flour. *J. Texture Studies*, 10, 341(1978)

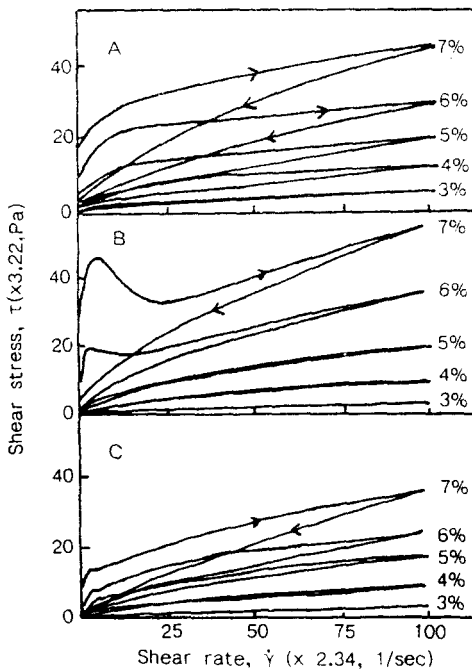


Fig. 5. Hysteresis loops of nondefatted(A), defatted(B) and reincorporated(C) starch pastes at various concentrations.

4. Odigboh, E.U. and Mosenin, N.N.: Effects of concentration on the viscosity profile of cassava starch pastes during the cooking-cooling process. *J. Texture Studies*, 5, 441(1975)
5. Eliasson, A.C., Carsson, T.L.C., Larsson, K. and Mieziš, Y.: Some effects of starch lipids on the thermal and rheological properties of wheat starch. *Stärke*, 33, 130(1981)
6. Niihara, R. and Matsumoto, S.: Trial method for measuring the effect of lipids on the rheological properties of starch paste during the gelation process. *J. Texture Studies*, 12, 559(1981)
7. Herschel, W.H. and Bulkley, R.: Flow of fluid foods. *In Fundamentals of Food Engineering*, Charm, S.E. (ed), AVI, Connecticut, p.59(1963)
8. Casson, N.: A flow equation for pigment-oil suspensions the printing ink type. *In Rheology of Disperse Systems*, Mill, C.C(ed), Pergamon press, London p. 84(1959)
9. Rao, M.A.: Rheology of liquid foods-A review. *J. Texture Studies*, 8, 135(1977)
10. 김순미, 김광옥, 김성곤: 탈지에 따른 아끼바레 및 밀양 30호 쌀의 수화속도. *한국식품과학회지*, 18, 110(1986)
11. 송범호, 김성곤, 이규환, 변유량, 이신영: 일반계 및 다수계 찰쌀 전분의 점성특성. *한국식품과학회지*, 17, 107(1985)
12. 이신영, 변유량, 조형용, 유주현, 이상규: 찰전분의 현탁액과 호화액의 유동거동. *한국식품과학회지*, 16, 29(1984)
13. 김주봉, 김영숙, 이신영, 변유량: 찰전분 호화액의 틱소트로픽 성질. *한국식품과학회지*, 16, 451(1984)
14. 김성곤, 이신영, 김주봉: 유체식품의 리올로지. *단국대학교 부설 식량개발연구소* (1983)
15. 박양환, 노일환, 김관, 김성곤, 이신영: 쌀보리 전분 호화액의 리올로지 특성. *한국식품과학회지*, 18, 278(1986)
16. 박영화, 김성곤, 이신영, 김주봉: 밥전분 호화액의 유동특성. *한국식품과학회지*, 16, 314(1984)
17. Evans, L.A. and Haisman, D.R.: Rheology of gelatinized starch suspensions. *J. Texture Studies*, 10, 347(1979)
18. Shoemaker, C.F. and Figoni, P.I.: Time-dependent rheology behavior of foods. *Food Technol.*, March, 110(1984)
19. Niihara, R., Matsumoto, S. and Yonezawa, D.: Effect of Yaku on the rheological properties of paste prepared from powdered somens-role of free fatty acids liberated from the lipids in the somens during Yaku. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 32, 188(1985)
20. Longree, K., Beaver, S., Back, P. and Nowrey, J.E.: Viscous behavior of custard systems. *J. Agr. Food Chem.*, 14, 653(1966)

(1988년 8월 22일 접수)