

쌀 전분 젤의 creep 특성

홍석인 · 김영숙 · 최동원 · 변유량

연세대학교 식품공학과

Compressive Creep Behavior of Rice Starch Gels

Seok-In Hong, Young-Sug Kim, Dong-Won Choi, Yu-Ryang Pyun

Department of Food Engineering, Yonsei University

Abstract

The creep behavior of gels made with 30~45% gelatinized rice starch was measured over a wide range of temperature. Compressive creep curves of rice starch gels conformed to a six element mechanical model consisting of one Hookean, two Voigt and one Newtonian component. The creep compliance of gels decreased with increasing starch concentrations. Among viscoelastic constants of the mechanical model, elastic modulus was mainly influenced by the change of starch concentrations. The concentration-invariant compliance curve was obtained by reduction to 38% using reduction parameter a_c . The creep compliance curves of 45% starch gels increased with temperature, which indicated that rice starch gels became softer and less rigid with increasing temperature. When the compliance at 20°C was set as a reference curve, creep compliance data for 45% gels at various temperature could be superimposed as a continuous smooth curve. The apparent activation energies of 45% rice starch gels calculated by the modified WLF equation were not intrinsic, but decreased as temperature increased.

Key words: creep, rice starch, gels, shift factor

서 론

식품 젤은 많은 식품의 주요 구성요소로서 그 형태와 텍스처를 형성하므로 젤의 리올로지 특성은 그의 구조해명에 대한 정보를 제공해주며, 품질평가 및 품질관리를 위해 매우 중요하다. 이러한 젤의 점탄성에 관한 연구로는 단백질 젤⁽¹⁻⁴⁾이나 다당류 젤^(5,6)에 대해 많은 연구가 진행되었으나 전분 젤에 대한 연구는 적다.

전분 현탁액을 호화 온도 이상으로 가열하면 점도가 매우 큰 투명한 또는 유백색의 콜로이드 용액을 형성하며, 농도가 클 때나 냉각할 때는 반고상의 젤을 형성한다. 특히 쌀 전분젤은 아밀로오스, 아밀로펙틴의 단분자와 그 응집체가 2차적으로 결합하여 형성되는 복잡한 구조의 젤로서 단순한 점성유체나 탄성 고체라기 보다는 점탄성체로 거동한다.

현재 우리나라에서는 잉여 쌀을 가공 식품화하고자 하는 연구가 활발히 추진되고 있으므로 쌀 전분에 대한 물리적 특성은 각종 쌀 가공식품의 개발을 위하여 규명되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 자체 제작한 creep tester를 사용하여 쌀 전분 젤의 creep 곡선을 얻고, 이를

분석하여 역학적 모형과 각 요소의 점탄성 계수를 구하며, 점탄성 거동의 농도 및 온도 의존성을 time-temperature superposition 이론을 통해 현상적으로 해석하고자 하였다.

재료 및 방법

전분젤의 조제

1990년도에 수확한 경기도 여주 산의 일반미를 100 mesh로 분쇄한 후 알카리 침지법⁽⁷⁾에 의하여 전분을 분리하였다. 분리된 전분은 동결 건조기에서 2일간 건조한 후 분쇄하여 쌀 전분시료로 사용하였으며 9%의 수분을 함유하였다. 일정한 농도의 쌀 전분 현탁액을 비이커에 취하여 60°C의 항온조에서 30분간 교반하면서 annealing한 후 내부를 실리콘 오일로 코팅한 유리용기에 붓고 60°C에서 1.0°C/min의 속도로 90°C까지 가열하여 10분간 유지시켰다. 이렇게 호화된 전분을 수돗물로 급냉시켜 젤을 형성한 후 5°C의 냉장고에서 1시간 가량 보관한 다음 실험에 사용하였다.

물성의 측정

시료의 물성은 digimatic indicator를 이용하여 자체 제작한 creep tester를 사용하여 압축상태 하에서의 creep 양상을 측정하였다. Digimatic indicator(Mitutoyo

Corresponding author: Yu-Ryang Pyun, Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

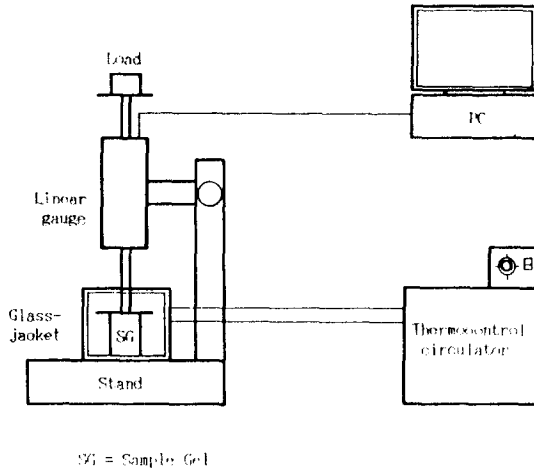


Fig. 1. Schematic diagram of the compressive creep tester

Model RS3)는 LSI counter에 의하여 spindle의 이동 거리를 정확히 digital로 나타내는 장치이다. 이동거리의 측정범위는 50 mm, 정확도는 0.003 mm이며, 측정힘은 1.77 N이다. 이 digimatic indicator를 creep 측정에 이용하기 위하여 D/D converter interface로 컴퓨터(IBM PC-AT)와 연결하여 시간에 따른 spindle의 길이의 변화를 정확히 측정, 저장하였다. 모든 프로그램은 C언어로 작성하였고 0.1 s 간격으로 spindle의 이동거리를 측정, 저장하도록 하였다. 측정자료의 온도 조절을 위해 순환 항온조를 장착하였다(Fig. 1). 전분 젤은 측정하고자 하는 온도에서 20분간 유지시켜 평형에 도달한 후에 실험하였으며 수분의 증발을 방지하기 위하여 젤의 표면에 실리콘 오일을 입혔다.

Creep 측정을 하기 전에 미리 stress와 strain 사이에 선형관계(linearity)가 존재하는지를 확인하였다. 예비 실험 결과 전분 젤의 경우 10% 이하의 길이 변형에서 직선 관계가 성립하다. 따라서 각 실험에서는 변형이 10%를 넘지 않도록 하였으며 이때 시료 단면적의 변화는 무시할 정도였고, 각 시료에 대해서 3~4회 반복 실험하였다.

결과 및 고찰

Creep 곡선의 해석과 기계적 모델

전분 젤의 전형적인 creep 곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 이 곡선은 그림에서 보는 바와 같이 순간변형이 일어나는 탄성적 부분(Hookean body), 지연변형이 일어나는 점탄성 부분(Voigt body), 흐름이 생기는 점성 부분(Newtonian body)으로 이루어져 있다. Creep곡선을 Inokuchi⁽⁸⁾의 방법에 따라 해석한 결과 쌀 전분 젤의 기계적 모델은 다음과 같이 6요소 모델로 표현할 수 있었다. 각 rheological parameter는 실험값과 계산값이 약 1%의

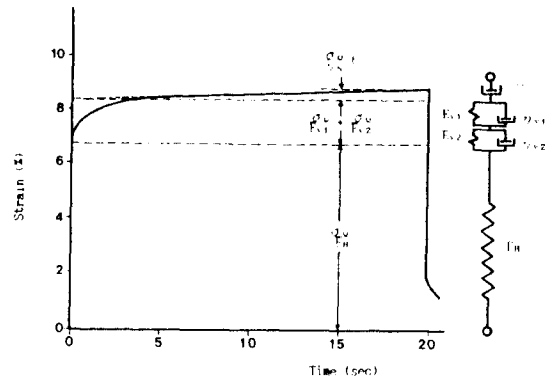


Fig. 2. Typical creep curve of rice starch gels showing the mechanical model. The curve was divided into three segments corresponding to Hookean and Voigt bodies, and Newtonian deformation. σ_0 =stress, t =time, η_N =viscosity of Newtonian, E_{v1} and E_{v2} =elastic modulus of Voigt body, η_{v1} and η_{v2} =viscosity of Voigt body, E_H =elastic modulus of Hookean body

오차범위를 가지도록 결정하였다.

$$\frac{\epsilon(t)}{\sigma_0} = J(t) = \frac{1}{E_H} + \frac{1}{E_1} (1 - e^{-t/\tau_1}) + \frac{1}{E_2} (1 - e^{-t/\tau_2}) + \frac{1}{\eta_N} t \quad (1)$$

여기서 $\epsilon(t)$ =총 변형, σ_0 =응력, $J(t)$ =total compliance, t =시간, E_H =Hookean body의 탄성율, E_1, E_2 =Voigt body의 탄성율, η_N =뉴우톤 체의 점도, $\tau_1 = \eta_1/E_1, \tau_2 = \eta_2/E_2, \eta_1, \eta_2$ =Voigt body의 점도이다.

Fig. 2를 살펴보면 쌀 전분 젤은 순간변형 부분이 주체인 것을 알 수 있다. 한편 압축 평행로 점탄성계로 측정된 한천 젤, 난백 젤, 전분 젤 및 대두 단백질 젤의 creep 곡선은 순간변형 부분, 지연변형 부분 및 유동 부분으로 구성된 4요소 모델로 해석되었는데, 한천 젤은 순간변형 부분과 유동 부분이, 전분 젤은 순간변형 부분과 지연변형 부분이 주체이며, 난백 젤은 중간 정도로서 순간변형 부분과 지연변형 부분이 주체이고, 대두 단백질 젤은 지연변형 부분이 큰 것으로 보고되었다⁽⁹⁾. 또한 펙틴 젤의 creep 곡선은 지연변형 부분이 2개의 Voigt 모델로 구성된 6요소 모델로 해석된다고 보고되었다⁽¹⁰⁾. 이상에서 보고된 식품 젤의 creep 측정 시간은 약 10분 범위였으나, 본 연구에서 쌀 전분 젤의 경우 순간변형 부분이 주체로서 변형이 매우 빨리 일어나 creep 측정은 20초 내외의 짧은 시간에 수행되어졌다. 지연변형 부분은 시간에 대단히 민감하여 초기 5초 이내에 변형이 거의 완료되었으며 2개의 Voigt 모델로 해석되었다. 순간변형이 쌀 전분 젤의 점탄성 거동의 주체를 이루는 것은 젤 구조상에서 전분 고분자들이 비교적 자유롭게 재배열한다는 것을 의미한다⁽¹¹⁾.

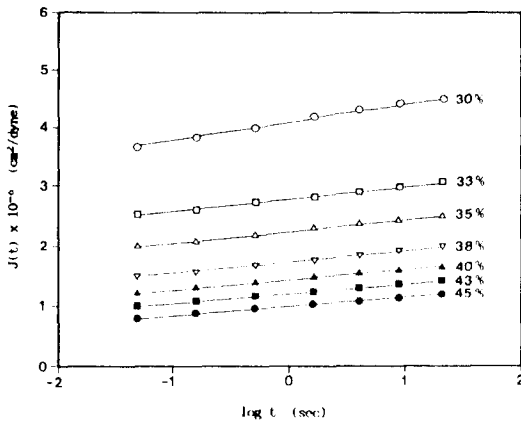


Fig. 3. Effect of starch concentration on creep compliance curve of gels made with 30~45% rice starch at 25°C

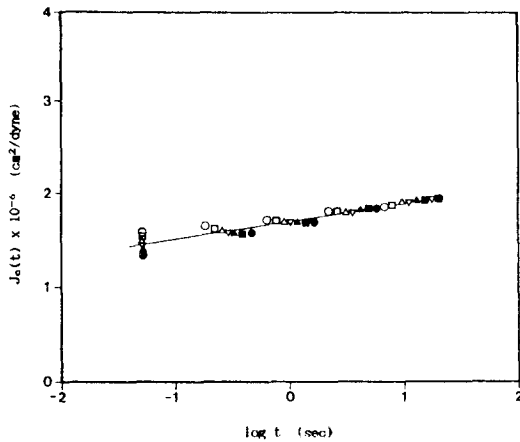


Fig. 4. Concentration-invariant creep compliance curve of starch gels made with 30~45% rice starch at 25°C superposed on the reference concentration curve(35%). Drawn from the data in Fig. 3. Compliance curve of 38% was fixed and curves of other concentrations were moved parallel to the Y-axis to exactly overlap reference curve.

전분 농도의 영향

전분의 농도를 30~45%로 다르게 하여 조제한 전분 겔에 대해 creep 측정을 한 결과 Fig. 3과 같이 전분의 농도가 증가함에 따라 compliance가 감소하였다. Creep compliance는 점탄성 계수의 역수이므로 compliance 값이 작은 겔은 점탄성 계수가 크며 이는 곧 전분 농도의 증가에 따라 겔이 더욱 경직되고 비유동적임을 의미한다.

Fig. 3을 주의깊게 살펴보면 전분 농도가 다르지만 compliance의 기울기는 거의 비슷하므로 시간은 변동시키지 않고 각 compliance를 수직으로 이동하여 일정한 기준농도로 변환시켜 일반화할 수 있을 것으로 생각되

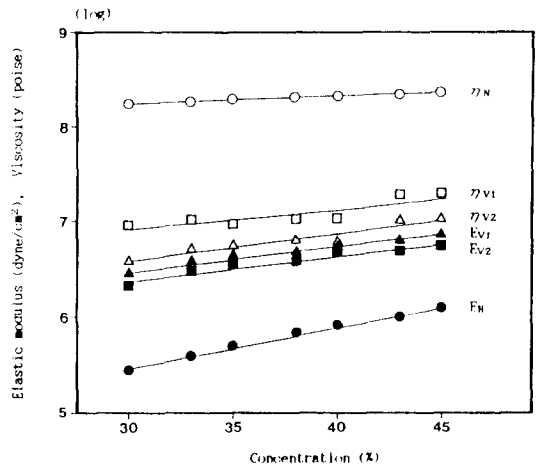


Fig. 5. Relationship between viscoelastic constants and starch concentration of rice starch gels

The viscoelastic constants were calculated using modeling technique

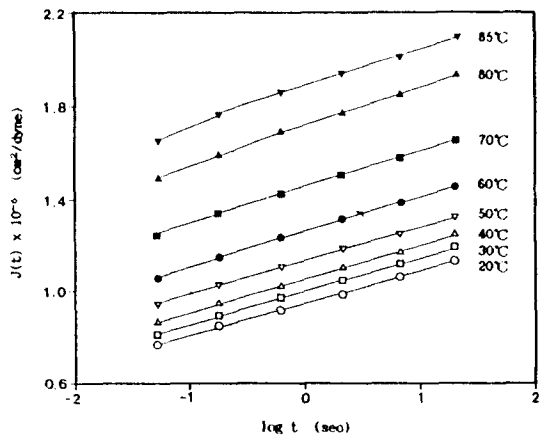


Fig. 6. Effect of temperature on creep compliance curve of gels made with 45% rice starch

었다. 이를 수식화하면

$$J(t, C_0) = J(t, C/a_c) \tag{2}$$

으로서 여기서 a_c 는 reduction modulus로서 농도에 대한 shift factor라 할 수 있을 것이며, C_0 는 기준농도를 말한다. 기준농도를 38%로 했을 때 농도불변 compliance 곡선은 Fig. 4와 같다. 1초 이하에서는 이동시킨 compliance가 정확히 일치하지 않고 약간 분산되었는데 이는 응력을 가해준 직후의 변형으로부터 구한 값이므로 측정값에 약간의 진동이 있기 때문인 것으로 생각된다. 이와 같이 농도불변 compliance곡선을 시간을 변환시키지 않고 그럴 수 있다는 사실은 기본적으로 전분 겔의 농도변화는 순간변형률에 영향을 미치나 creep속도에는 영향을 주지 않는다는 것을 의미하는 것으로 생각된다.

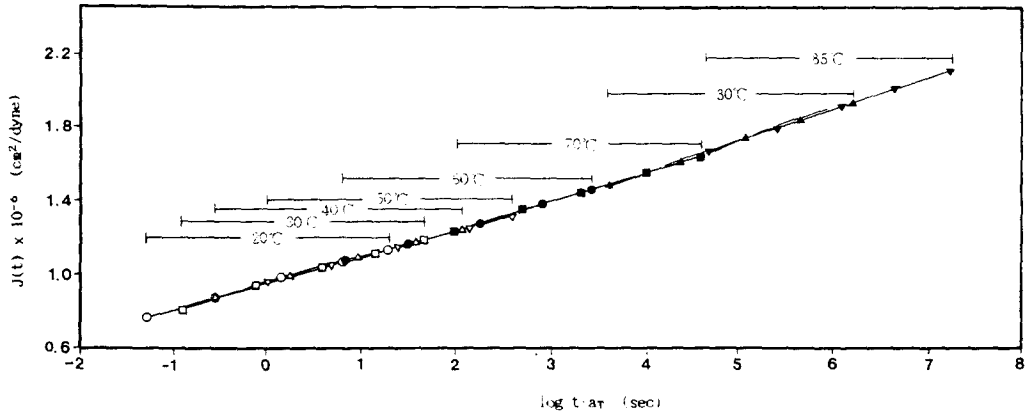


Fig. 7. Creep compliance behavior of rice starch gels with 45% starch superposed on the reference temperature curve (20°C). Drawn from data in Fig. 8. Compliance curve at 20°C was fixed and curves at other temperatures were moved parallel to the X-axis to smoothly overlap reference curve.

a_c 의 농도 의존성을 구한 결과 농도 C (%, wet basis)와 식 (3)과 같은 지수함수관계($r^2=0.99$)가 성립하였다.

$$a_c = 1.268 \times 10^5 C^{-3.226} \quad (3)$$

전분 젤에 대한 6요소 모델에서 각 점탄성 계수의 농도 의존성을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 전분의 농도가 증가할 수록 모든 점탄성 계수가 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었으나 그 증가 폭은 크지 않았으며 순간탄성율(E_H)만이 약간 큰 증가 폭을 나타내었다. 따라서 전분의 농도변화는 점성요소에 미치는 영향보다 탄성요소에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

온도의 영향

시간-온도 중첩의 원리에 의하면 높은 온도에서 단시간에 측정된 데이터로부터 장시간의 점탄성 특성을 추정할 수 있다^(11,12).

$$J(T_0, t) = J(T, t/a_T) \quad (4)$$

즉, 온도를 변화시킨 효과가 시간 축에 어떤 인자($1/a_T$)를 곱하여 시간을 수평으로 이동시킨 것과 같은 효과를 나타내는 것이다. 여기서 T_0 는 기준온도, T 는 임의의 온도, J 는 compliance modulus, a_T 는 shift factor이다.

전분젤의 점탄성의 온도 의존성을 알기위하여 45% 쌀전분젤의 온도를 20°C에서 85°C까지 조절하여 구한 creep compliance를 Fig. 6에 나타내었다. 20°C를 기준온도 T_0 로 정하고 식 (4)에 의하여 각 온도에서의 compliance 곡선을 시간에 대해 수평으로 이동시키면 Fig. 7과 같은 온도불변 곡선 즉, master curve를 얻을 수 있다. 전반적으로 부드럽게 연결되는 곡선을 얻을 수 있었으므로 쌀 전분 젤은 20~80°C 범위에서 식 (4)에 나타난 시간-온도 중첩의 원리가 성립되는 것을 알 수 있다.

만일 master curve에서 equilibrium compliance J_e 를

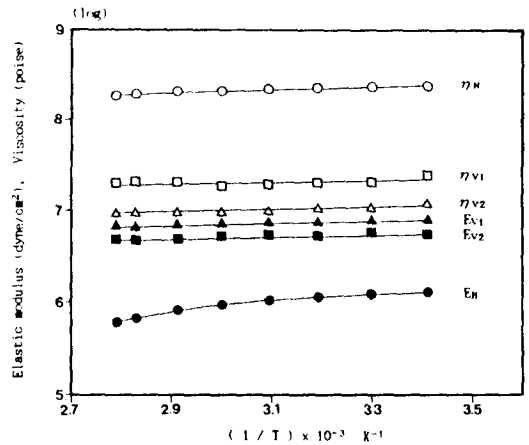


Fig. 8. Temperature dependence of viscoelastic constants of rice starch gels

얻으려면 고온에서 측정하여야 하는데 본 실험에서는 전분 젤 시료의 온도를 85°C 이상 증가시키기 어려워 더 이상의 고온에서 측정하지 못하였다. Fig. 7의 master curve를 살펴보면 시간에 따라 계속 증가하는 경향을 나타내므로 쌀 전분 젤은 평형상태에 도달할 수 없는 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 전분 젤이 공유결합이 아닌 응력에 의해 쉽게 파괴되는 수소결합으로 이루어진 3차원적 망상구조체이기 때문인 것으로 생각된다.

Creep 곡선으로부터 기계적 모델의 각 요소에 대한 점탄성 계수를 계산하고 이들에 미치는 온도의 영향은 Fig. 8에 나타내었다. 전분 젤은 온도 감소에 따라 각 점탄성 계수가 증가하였는데, 일반적으로 많은 점탄성 물체 특히 무정형 고분자(amorphous polymer)의 점탄성 계수는 온도의 증가에 따라 점탄성 계수값이 감소하는 것으로 보고되고 있다. 그러나 rubber elasticity 이론에

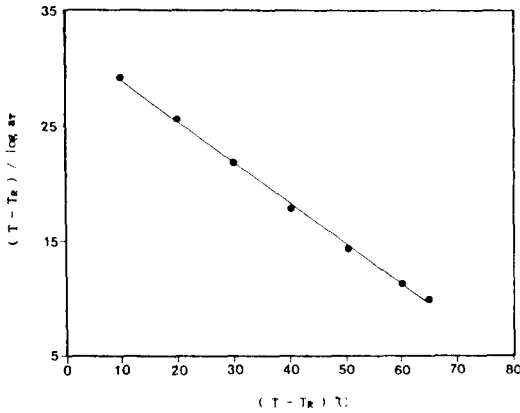


Fig. 9. Effect of temperature on shift factor of starch gels made with 45% rice starch based on modified WLF equation

따르면 고무와 같은 이상적인 탄성체인 경우는 온도가 증가함에 따라 탄성율이 증가한다⁽¹³⁾. 이러한 양상의 차이는 근본적으로 network을 이루는 분자구조가 다르기 때문이다. 온도의 증가에 따라 점탄성 계수가 감소한다는 것은 전분 겔의 점성적 유동이 증가하는 것을 의미하는데, 이러한 유동성은 겔 내의 수소결합이 순간적으로 파괴 내지 재배열되거나 겔 내부에 있는 수분의 유동성 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

전분 겔의 활성화에너지

Shift factor a_T 의 온도 의존성은 수정된 WLF(Williams-Landel-Ferry)⁽¹¹⁾ 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_R)}{C_2 + T - T_R} \tag{5}$$

여기서 C_1 과 C_2 는 계수, T 는 측정 온도(K), T_R 은 기준 온도(K)로서 이식을 아래와 같이 변형시킬 수 있다.

$$\frac{T - T_R}{\log a_T} = \frac{C_2}{C_1} + \frac{1}{C_1} (T - T_R) \tag{6}$$

$(T - T_R)$ 에 대해 $(T - T_R) / \log a_T$ 를 그리면 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 완전한 직선($r^2 = 0.997$)을 나타내는데, 이는 쌀 전분 겔이 WLF 식에 따른다는 것을 의미한다. 직선에 윗식을 적용하여 기울기에서 $C_1 = 2.85$ 를, 절편에서 $C_2 = 91.95$ 를 구하였다. 기준 온도 25°C에서 Hevea 고무의 $C_1 = 5.97$, $C_2 = 151.6$ 이며, 대두 단백질 겔의 경우 농도 12~15% 범위에서 $C_1 = 5.99 \sim 13.51$, $C_2 = 70.02 \sim 199.19$ 인 것으로 보고되었다⁽¹¹⁾. 한편 전분겔의 활성화 에너지를 Andrade식⁽¹⁴⁾으로 분석한 결과 일정한 값이 아니라 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 활성화에너지는 Ferry⁽¹⁰⁾가 제안한 것과 같이 순간기울기 값인 겔보기 활성화에너지로 다음과

Table 1. Effects of temperature on apparent activation energies of rice starch gels made with 45% concentration

Temperature (°C)	Apparent activation energy ΔH_a (Kcal/mol)
20	12.158
30	10.577
40	9.360
50	8.400
60	7.626
70	6.991
80	6.462
85	6.230

같이 표현할 수 있다.

$$\Delta H_a = 2.303 R \frac{d(\log a_T)}{d(1/T)} \tag{7}$$

식 (5)과 (7)로부터 식 (8)을 얻을 수 있으며, 위에서 구한 C_1 과 C_2 값을 적용하여 겔보기 활성화에너지를 얻고 이를 Table 1에 나타내었다.

$$\Delta H_a = \frac{2.303 RC_1 C_2 T^2}{(C_2 + T - T_R)^2} \tag{8}$$

Table 1에 나타낸 바와 같이 계산에 의해 구한 겔보기 활성화 에너지 값은 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 유청 단백질 겔의 점탄성 특징에 관해 연구한 Katsuta 등⁽⁵⁾의 결과와 동일한 것으로서 15% 유청 단백질 겔은 15~75°C로 온도가 증가함에 따라 44.2~16.1 Kcal/mol로 겔보기 활성화에너지가 감소하는 것으로 보고되었다. 또한 여러 학자들이 각종 겔의 활성화에너지를 점탄성 계수로부터 계산한 결과에 의하면 한천 겔은 5.3 Kcal/mol, alginate 겔은 19 Kcal/mol, κ-carrageenan 겔은 20~40 Kcal/mol, 펙틴 겔은 30 Kcal/mol의 값을 갖는 것으로 보고되었다^(5,6). 쌀 전분 겔의 겔보기 활성화에너지는 6~12 Kcal/mol로서 한천 겔을 제외한 다른 겔들에 비해 비교적 활성화에너지가 작다는 사실을 알 수 있다. 이러한 결과는 전분 겔이 한천 겔과 마찬가지로 공유결합이 아닌 수소결합에 의해 구조를 유지하는 겔이며, 활성화에너지가 겔 내의 결합종류 및 정도와 밀접한 관계를 가지고 있음을 의미하는 것이다.

요 약

호화된 쌀 전분 겔의 creep 거동을 농도(30~45%)와 온도(20~85°C)를 달리하여 측정하였으며 전분 겔의 점탄성에 미치는 온도와 농도의 영향은 shift factor(a_T, a_c)를 이용하여 분석하였다. Compression creep test의 결과 쌀 전분 겔은 순간변형 부분, 지연탄성 부분 및 유동 부분으로 구성된 6-element의 역학적 모델로 해석할 수

있었으며 점탄성 거동은 순간변형 부분이 주체를 이루었다. 전분 농도가 30~45%로 증가함에 따라 creep compliance는 감소하였고 농도 증가는 주로 순간변형 부분에 영향을 미쳤다. 각 농도에서의 total compliance는 shift factor(a_c)를 이용하여 일정한 기준농도(38%)로 변환시켜 농도불변 곡선으로 정확히 나타낼 수 있었다. 온도를 20~85°C로 조절하여 얻은 creep compliance는 온도의 증가에 따라 증가하여 젤의 조직이 점점 연화되었다. 20°C를 기준온도로 shift factor(a_T)에 의해 각 온도에서의 단편적 total compliance 곡선을 $\log(t)$ 에 대해 수평이동시키면 전반적으로 부드럽게 연결되는 master curve를 얻을 수 있었으므로 시간-온도 환산법칙이 잘 성립되었다. 수정된 WLF식을 이용하여 a_T 의 온도 의존성을 분석한 결과 전분 젤의 활성화에너지는 일정하지 않고 온도의 증가에 따라 감소하였으며, 공유 결합에 의해 망상구조를 이루는 다른 젤들에 비해 그 값이 상대적으로 작았다.

문 헌

1. Bikbov, T.M., Grinberg, V.Ya., Schmandke, H., Chaika, T.S., Vaintraub, I.A. and Tolstoguzov, V.B.: A study on gelation of soybean globulin solutions. 2. Viscoelastic properties and structure of thermotropic gels of soybean globulins. *Colloid & Polymer Sci.* 259, 536 (1981)
2. Grinberg, N.V., Bikbov, T.M., Grinberg, V.Ya. and Tolstoguzov, V.B.: Thermotropic gelation of ovalbumin. 1. Viscoelastic properties of gels as function of heating conditions and protein concentration at various pH values. *Colloid & Polymer Sci.* 266, 52(1988)
3. Katsuda, k., Rector, D. and Kinsella, J.E.: Viscoelastic properties of whey protein gels. Mechanical model and effect of protein concentration on creep. *J. Food Sci.* 55, 516(1990)
4. Katsuda, K. and Kinsella, J.E.: Effect of temperature on viscoelastic properties and activation energies of whey protein gels. *J. Food Sci.* 55, 1296(1990)
5. Mitchell, J.R.: The rheology of gels. *J. Texture Studies* 11, 315(1976)
6. Mitchell, J.R. and Ledward, D.A.: Functional properties of food macromolecules. Elsevier Applied Science Publishers LTD, London(1986)
7. Juliano, B.O.: Rice starch production, properties, and uses. In Starch: Chemistry and Technology. 2nd ed. by Whistler, R.L., J.N. Bemiller and E.F. Paschall, Academic Press, Inc., New York, p.507(1984)
8. Inokuchi, K.: Rheology of surface film., W. Viscoelastic properties of 6nylon films at air/water interface, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*. 28, 453(1985)
9. 中銀信子: 食品“ケルのレオロジ”, 食品の物性, 第5集, 松本幸雄編, 食品資材研究會, 東京, p.29(1979)
10. Kawabata, A. and Sawayama, S.: Viscoelasticity of the pectin gel. *Agric. Biol. Chem. (Japan)* 50, 555(1976)
11. Ferry, J.D.: Viscoelastic properties of polymers. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York p.135(1980)
12. Aklonis, J.J. and MacKnight, W.J.: Introduction to polymer viscoelasticity. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc., New York p.36(1983)
13. Treloar, L.R.G.: “The Physics of Rubber Elasticity”, Clarendon press, Oxford. p.56(1975)
14. Andrade, E.N. da C.: The viscosity of liquids. *Nature* 125, 12(1930)

(1992년 1월 20일)