

쌀 전분 호화중의 리올로지 특성

이신영 · 조형용* · 김성곤** · 이상규*** · 변유량*

강원대학교 발효공학과 · *연세대학교 식품공학과
단국대학교 식품영양학과 · *홍농기계 공업회사

Rheological Properties of Gelatinization of Rice Starch

Shin-Young Lee, Hyung-Yong Cho,* Sung-Kon Kim,**
Sang-Kyu Lee*** and Yu-Ryang Pyun*

Department of Fermentation Engineering, Kang-weon National University, Choonchun

**Department of Food Engineering, Yon-sei University, Seoul*

***Department of Food and Nutrition, Dankook University, Seoul*

****Hong Neung Machine Industry Co., Daejeon*

Abstract

Changes in rheological properties of rice starch-water systems during the gelatinization were evaluated with the tube viscometer at temperatures between 50 and 85 °C and for the concentrations ranging from 3-5% rice starch. The flow consistency index increased exponentially with time at a particular temperature while being linearly dependent upon the concentration. The gelatinization rate measured by rheological method followed Arrhenius type equation. The value of activation energy of gelatinization for 5% rice starch was about 25 kcal/g mol.

서 론

전보에서¹⁾ 저자들은 쌀전분의 현탁액과 호화액의 유동거동을 관형 리오메타를 사용하여 조사하고 두 시료 사이의 리올로지적 성질의 차이를 정량적 관점에서 검토 보고하였다. 생전분의 현탁액은 델라탄트유체의 거동을 보인 반면 호화액은 농도증가에 따라 의가소성(pseudoplastic)으로부터 빙햄 의가소성(Bingham pseudoplastic)의 복잡한 거동을 보였다. 또한 점조도지수 값은 지수함수식에 따르는 농도 및 온도의존성을 나타내었다. 이는 전분은 호화될 때 그의 리올로지적 성질이 현저하게 변화할 뿐 아니라 호화전분의 거동이 매우 다양하고 복잡함을 의미한다.

지금까지 쌀을 포함한 전분의 리올로지연구는 주로 전분 paste를 대상으로 일부 이루어져 왔으므로,^{2)~6)} 전분 호화중의 다양한 리올로지적 거동을 수량화한 연구

는 없다. 일반적으로 전분호화액과같은 교질용액의 조직에 영향을 주는 인자들은 많은 것들이 알려져 있으나 중의 실험변수로는 용액중 용질농도, 현탁액이 유지되는 온도 및 현탁액이 특정온도에서 존재하는 시간등이다.⁷⁾

본 연구에서 관형 리오메타를 사용하여 전분현탁액의 호화과정에서의 전분농도, 가열온도 및 가열시간이 호화의 정도에 미치는 효과를 확인하였으며 아울러 전분 호화의 속도론적 분석을 행하여 쌀전분의 호화동력학을 조사하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에 사용한 재료는 전보의¹⁾ 사용재료와 동일한 1981년도에 수확한 경기도 용진군 용유면산의 추청쌀이

며 60mesh로 분쇄하여 4℃에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

전분의 제조

쌀의 전분은 알카리침지법에 의하여^(*) 전분화^(*) 동일하게 제조하였다.

시료액의 조제

전분의 호화는 가열방법, 온도, 시간 및 전분농도에 크게 영향을 받는다.⁽¹⁾

본 연구에서는 이들 사실을 고려하여 다음의 두가지 방법으로 전분을 호화시켰다. 즉, 가열온도, 시간 및 전분농도의 영향을 검토하는 데는 Amylograph의 procedure에서와 같이⁽¹⁾ 단계적으로 온도를 상승시키면서 호화시키는 방법을 그리고 호화의 속도론적 연구를 위하여는 미리 전분현탁액을 호화하고자 하는 소정온도로 순간적으로 열평형시킨 후 호화하는 방법을 사용하여 각각 다음과 같이 조제하였다. 먼저 전자의 방법에서는 실온의 전분현탁액(3~5%)을 호화시키고 자하는 소정의 일정온도(50~80℃)로 일정시간(0~120분) 가열하고 적당시간간격으로 sampling하여 리올로지 측정 시료로 하였다. 다음 후자의 방법에서는 생전분 12.5g에 증류수 27.5ml를 가하여 현탁액을 만들고 여기에 65~85℃로 가열된 증류수 160ml를 가하여 소정의 일정온도로 도달하게 한 다음 그 온도로 유지하면서 일정시간(0~120분) 간격으로 가열한다. 가열한 각 시료에 냉각한 증류수 50ml를 혼합하고 얼음물로 즉시 30℃로 냉각시켜 호화진행을 억제한 다음 얻어진 호화전분은 상당량 기포를 함유하므로 감압oven에서 30℃, 30mmHg의 조건으로 30분간 탈기한 다음 초기부피 250ml가 되도록 증류수로 재조정하고 리올로지 측정시료로 하였다.

리올로지 특성의 측정과 리올로지 특성값의 산출

리올로지 특성의 측정은 전보⁽¹⁾에서 소개한 자체 제작한 관형 rheometer를 사용하여 다음과 같이 행하였다. 즉, 시료를 리오메타의 시료용기에 담고 항온수조를 사용하여 일정온도를 유지하면서 pressure type vacuum pump로 시료용기사이의 압력차가 6~35cm Hg가 되도록 조절하고 시료의 일정량을 유동시키는데 요하는 시간을 측정하여 행하였다. 한편 리올로지 특성값의 산출은 역시 전보의⁽¹⁾ 비선형최소자승법을 사용하여 ECLIPSE C330 컴퓨터로 산출하였다.^(12~14)

가열온도에 따른 전분리올로지 특성의 경시변화

전분의 리올로지 특성은 가열조건에 크게 영향을 받으므로⁽¹⁵⁾ 쌀전분 호화의 가열온도의 영향을 살펴보기 위하여 초기온도 30℃인 5%생전분을 50~80℃의 수조중에서 가열하면서 일정시간 간격으로 리올로지 특성을 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 각 가열온도에서 가열시간에 따른 항복응력 τ_y 값은 가열온도에 관계없이 0에 근사한 무시할 수 있는 값 범위이었으나 유동저동지수N값의 변화를 살펴보면 초기 가열시간 10분후에는 거의 일정한 값에 도달하여 아주 서서히 증가하는 경향을 보였다. 시료용기내의 전분의 초기온도가 30℃이므로 외부수조의 온도와 거의 평형에 도달하는 시간은 초기 10분인 것으로 생각되며 이 시간 후에는 N값에 큰 변화가 없다는 것을 알 수 있다. 한편 가열온도가 전분의 호화온도 이하인 50℃인 경우에

Table 1. Viscometric constants of 5% rice starch suspension at various temperatures

Heating temperature	Heating time (min)	Viscometric constants			
		N	τ_y	ψ	
50℃	30	0.858	0.008	0.022	
	60	0.862	0.007	0.022	
	90	0.872	0.008	0.024	
	120	0.839	0.008	0.020	
	60℃	10	0.807	0.009	0.017
		20	1.016	0.004	0.037
30		1.008	0.008	0.060	
60		1.055	0.004	0.077	
90		1.087	0.003	0.087	
120		1.089	0.004	0.086	
70℃	10	1.039	0.043	0.076	
	20	1.077	0.011	0.070	
	30	1.096	0.039	0.134	
	60	1.001	0.005	0.140	
	90	1.096	0.008	0.134	
	120	1.081	0.022	0.140	
80℃	10	1.088	0.066	0.505	
	20	1.133	0.008	0.505	
	30	1.142	0.006	0.651	
	45	1.147	0.005	0.725	
	60	1.144	0.006	0.761	
	90	1.127	0.026	0.744	
120	1.102	0.022	0.761		

N : Flow behavior index (-)

τ_y : Yield stress (g/cm^2)

ψ : Consistency index ($g^n/cm^n \cdot sec^{2n-1}$)

결과 및 고찰

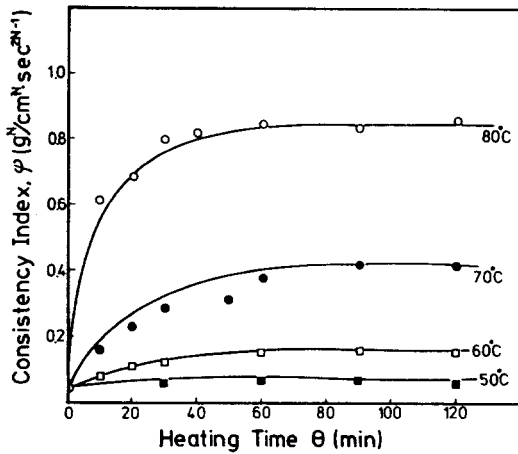


Fig. 1. Consistency index against heating time of 5% rice starch suspension

는 평균N값은 0.86으로서 생전분현탁액과 거의 같은 달라탄트의 거동을 나타내었으나⁽¹⁾ 호화개시온도에 근사한 60°C 이상에서는⁽¹⁾ 가열온도에 따라 N값이 평균 1.06에서 1.13으로 서서히 증가하였다. 이는 가열온도가 증가함에 따라 점차 의가스성 거동을 강하게 나타냄을 의미한다. 한편 점조도지수 ψ 값의 가열온도에 따른 영향은 일반적으로 N값이나 τ_y 값에 크게 의존하므로 ψ 값의 온도의존성을 보다 명확하게 알아보기 위하여 Table 1에서 얻어진 $\tau_y=0$ 과 50, 60, 70 및 80°C에서의 평균N값인 0.86, 1.01, 1.06, 1.13을 이용하여 ψ 값을 이론적으로 재 산출하였으며⁽¹⁾ 이를 온도의 매개변수로 도시하여 Fig. 1에 나타내었다. 50°C 이하에서는 가열시간에 따라 ψ 값이 거의 일정하였으므로 호화개시온도 이하에서는 시간이 경과하여도 거의 호화되지 않음을 알 수 있다. 그러나 호화개시온도에 가까운 60°C 이상에서는 가열시간의 증가에 따라 ψ 값이 거의 지수적으로 증가하다가 일정시간 이상이되면 평형값을 보였다. ψ 의 평형값은 60, 70, 80°C에서 각각 0.16, 0.42 및 0.86 g/cm^N sec^{2N-1} 이었고 그 값에 도달하는 시간은 90, 90 및 60분이었다. 이와같이 가열온도에 따라 현저히 다른 ψ 값의 평형값을 나타내며 평균N 값도 약간의 차이가 있다는 것은 어느 일정시간 이상이 되면 가열시간에 관계없이 가열온도에 따라 전분의 평윤내지 호화정도가 다른 것을 의미한다. 호화란 전분과 물 분자 상호작용의 결과로서 액체인 물은 수소결합에 의하여 여러분자가 회합하여 있으나 온도가 높아질수록 단분자의 물의 비율이 증가하고 이 회합정도가 낮은 물 분자가 전분의 미세한 결정가까이까지 침입하여 고온에서 불안정하게된 전분분자의 수소결합이 파괴를 일으키는 것으로 생각할 수 있으므로⁽¹⁾ 가열온도에 따라 호화

Table 2. Viscometric constants of rice starch suspension heated at 80°C

Starch concentration	Heating time (min)	Viscometric constants ^a		
		N	τ_y	ψ
3 %	10	0.998	0.003	0.047
	20	1.004	0.095	0.057
	30	1.072	0.035	0.073
	45	1.129	0.026	0.109
	60	1.085	0.018	0.159
	90	1.077	0.015	0.141
4 %	10	1.091	0.016	0.141
	20	1.053	0.018	0.161
	30	1.124	0.013	0.267
	45	1.146	0.019	0.448
	60	1.183	0.056	0.469
	90	1.114	0.051	0.566
5 %	10	1.164	0.037	0.516
	20	1.182	0.064	0.706
	30	1.108	0.026	0.376
	45	1.088	0.066	0.505
	60	1.133	0.108	0.651
	90	1.142	0.101	0.725
	60	1.147	0.105	0.761
	90	1.144	0.106	0.744
	120	1.139	0.103	0.772

^a For illustration of symbols, see Table 1

정도에 차이가 있을 것이라는 것을 추측할 수 있으며 위의 실험결과는 이를 뒷받침한다.

농도에 따른 전분리올로지 특성의 경시변화

전분의 농도가 리올로지 특성에 미치는 영향을 살펴 보기 위하여 가열온도를 80°C로 고정하고 3, 4 및 5% 전분용액의 가열시간 경과에 따른 리올로지 특성을 측정하였으며 그 결과는 Table 2와 같다. N값은 가열온도의 경우와는 달리 농도증가에 거의 영향을 받지않고 평균1.1의 일정한 값을 보였다. τ_y 의 값은 농도의 증가에 따라 다소 증가하는 경향을 보이나 역시 모세관 벽면에서의 전단응력 τ_y 의 측정값 범위를 고려하면 0에 근사한 무시할 수 있는 값이었다. ψ 값의 농도 의존성 역시 N값이나 τ_y 값에 크게 의존하므로⁽¹⁾ ψ 값의 온도의존성에서 고려한 같은 방법으로 Table 2에서 얻어진 N=1.1, $\tau_y=0$ 값을 이용하여 ψ 값을 재 산출하였고 이를 농도의 매개변수로 도시하여 Fig. 2에 나타내었다. ψ 값은 농도에 관계없이 가열시간에 따라 지수적으로증

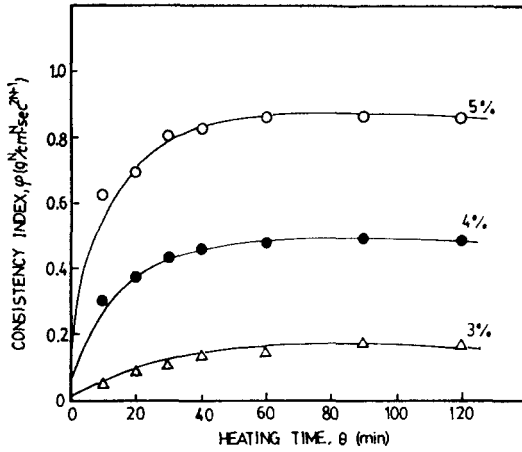


Fig. 2. Consistency index against heating time of rice starch suspension at various concentrations

가한 다음 60분 후에는 일정한 평형값에 도달하였다. 한편 평형에 도달한 후의 ϕ 값과 농도사이에는 Fig. 3과 같은 직선관계를 나타내고 있다. 전보의⁽¹⁾ 95°C에서 30분간 가열한 호화전분의 경우에는 ϕ 값과 농도사이에서 수함수적인 관계를 보였는데 이와같은 사실은 가열방법 및 가열온도에 따라 ϕ 값의 농도의존성이 현저하게 달라짐을 의미하며 따라서 전분호화의 주요 지표가 될 수 있음을 보여주는 사실이라고 생각된다.

전분호화의 속도론적 해석

전분호화중의 리올로지특성 및 호화의 동력학을 조사하기 위하여 5%전분현탁액을 65~85°C 범위의 등온조건을 유지하고 각 온도에서 일정시간 호화시킨 다음 급냉시켜 호화를 중지시키고 30°C에서 리올로지 특성의 변화를 측정된 결과는 Table 3과 같다. τ_y 값은 각 호화시료에서 0에 근사한 무시할 수 있는 값의 범위이었

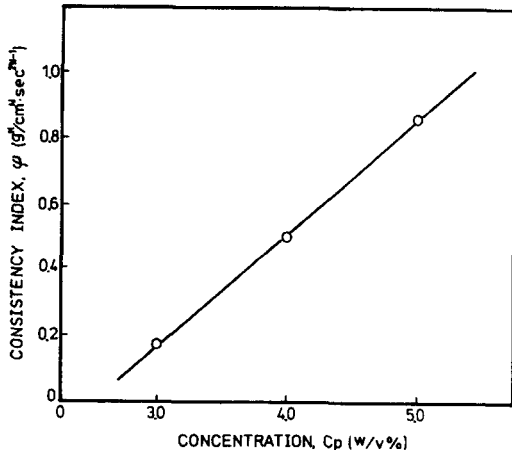


Fig. 3. Consistency index at equilibrium against rice starch concentrations at 80°C

Table 3. Viscometric constants of rice starch (5%) during gelatinization measured at 30°C

Gelatinization temperature	Gelatinization time (min)	Viscometric constants ^a		
		N	τ_y	ϕ
65°C	15	1.056	0.008	0.07
	45	1.112	0.004	0.16
	75	1.095	0.002	0.21
	120	1.037	0.004	0.14
	150	1.016	0.005	0.12
70°C	30	1.135	0.069	0.37
	60	1.129	0.075	0.43
	90	1.095	0.053	0.44
	120	1.115	0.078	0.52
	150	1.110	0.058	0.55
75°C	10	1.071	0.013	0.76
	40	1.094	0.008	1.35
	75	1.068	0.064	1.56
	120	1.037	0.022	1.34
	150	1.067	0.068	1.58
80°C	0	1.139	0.078	2.039
	15	1.179	0.011	3.715
	30	1.130	0.013	2.68
	45	1.138	0.086	3.60
	60	1.202	0.014	3.93
85°C	90	1.118	0.087	3.20
	120	1.079	0.012	3.94
	0	1.034	0.068	2.11
	10	1.004	0.063	2.46
	20	1.069	0.023	2.46
	30	1.051	0.040	3.61
	45	1.051	0.040	3.61
	60	1.122	0.020	4.150
	90	1.109	0.022	5.335

^a For illustration of symbols, see Table 1

고 N값은 1.0~1.2사이의 값을 보였다. 앞에서와 마찬가지로 N=1.1, $\tau_y=0$ 일 때의 ϕ 값을 계산한 결과는 Table 4와 같다. 65°C에서 ϕ 값은 가열시간에 따라 크게 증가하지 않았으나 70~85°C에서는 호화시간 및 온도증가에 따라 지수함수적으로 증가하였다. 이는 쌀전분의 호화정도 또는 호화속도는 70°C이상에서 급격히 증가함을 가리킨다. 쌀의 경우 취반속도는 물의 내부 확산 및 전분과 물의 화학반응속도에 의하여 지배되는 것으로 알려져있다.^(14,17) 그러나 전분수용액의 경우에는 물의 내부확산저항을 무시할 수 있으므로 전분과 물과의 반응속도에 의해서만 호화속도가 지배된다고 볼 수 있

Table 4. Consistency index of rice starch(5%) during gelatinization measured at 30°C

Gelatinization temperature	Gelatinization time (min)	Viscometric Consistency index ψ ($g^{1.1}/cm^{1.1} \cdot sec^{1.1}$)
65°C	15	0.28
	45	0.34
	75	0.36
	120	0.38
	150	0.39
70°C	30	0.77
	60	1.03
	90	1.06
	120	1.50
	150	1.48
75°C	10	0.93
	40	1.44
	75	1.80
	120	1.97
	150	2.07
80°C	0	1.95
	15	2.63
	30	3.08
	45	3.30
	60	3.54
	90	3.56
	120	3.56
85°C	0	3.79
	10	4.52
	30	5.17
	45	5.29
	60	5.25
90	5.35	

다. 또 Fig. 1에서 살펴본 바와같이 호화온도에 따라 ψ 값과 가열시간사이에는 차이가 있으나 일정시간 후에는 ψ 값이 일정값에 도달하므로 초기의 ψ 값을 ψ_0 , 일정시간 후의 평형 ψ 값을 ψ_e 라고하면 전분의 겔보기 호화도 α 는 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\alpha = (\psi - \psi_0) / (\psi_e - \psi_0) \dots\dots\dots(1)$$

각 온도에서의 호화속도는 1차반응이라 가정하면 다음식과 같이 간단히 표현할 수 있다.

$$d\alpha/d\theta = k(1 - \alpha) \dots\dots\dots(2)$$

$$\text{또는 } \ln(1 - \alpha) = -k\theta \dots\dots\dots(3)$$

(1 - α)를 θ 에 대하여 반대수좌표에 도시하고 회귀직선을 그린결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4를 살펴보면 각

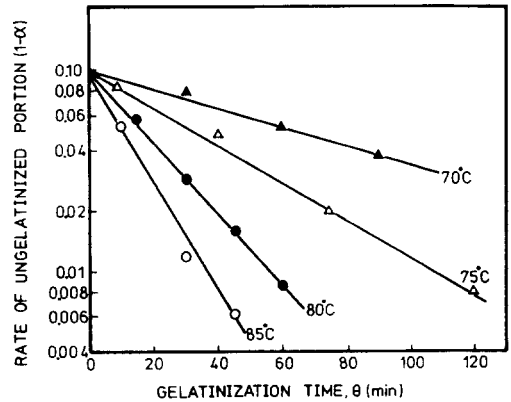


Fig. 4. The rates of ungelatinized portions of rice starch at various temperatures

온도에서 직선관계가 잘 성립되므로 쌀전분의 호화속도는 식(3)과 같이 1차반응식으로 표현할 수 있음을 알 수 있다. 각 회귀직선으로부터 반응속도상수 k값을 구한 결과 70, 75, 80 및 85°C에서의 k값은 각각 0.0122, 0.0225, 0.429 및 0.0611min⁻¹이었다. k와 온도와의 관계는 Fig. 5에서와 같이 직선관계가 성립되므로 다음의 Arrhenius 방정식으로 표현할 수 있다(Fig. 5).

$$\log k = 14.221 - 5.524 \times 10^3 (1/T) \dots\dots\dots(4)$$

식(4)로부터 계산한 전분호화의 활성화에너지는 약 25 kcal/g·mole로서 이 값은 쌀의 증자속도에 대한 75~110°C 반응온도 영역에서의 활성화에너지 18 kcal/g·mole 과 비슷한 값이다.¹¹⁾ 또 이 값은 일반적인 확산현상의 활성화에너지 값보다 훨씬 큰 값이다.^{16,17)} 이와같은 사실은 본 연구 system하에서는 전분립의 물에 대한 확산속도는 거의 고려하지 않아도 되므로 전분의 호화는 전분과 물과의 화학반응속도 또는 전분의 결정영역의 용해와 같은 물리적 전이속도에 의해서만 제한됨을

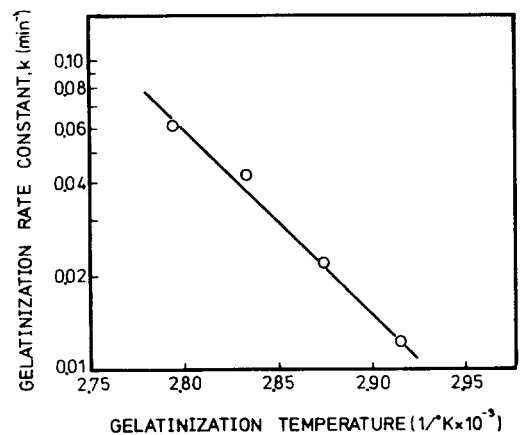


Fig. 5. An Arrhenius plot of the gelatinization rate constant of rice starch

암시하는 사실이라고 볼 수 있다.

요 약

쌀전분 수용액계의 호화중 리올로지적 성질의 변화를 온도 50~85°C, 농도 3~5%에서 관형 리오메타를 사용하여 조사하였다. 점조도지수값은 특정온도에서 시간에 따라 지수적으로 증가하였으며 농도에 대해서는 직선적으로 증가하였다. 온도 65~85°C에서 5% 쌀전분의 호화속도는 아레니우스 방정식에 따랐으며 호화의 활성화 에너지값은 약 25kcal/g·mole 이었다.

문 헌

1. Lee, S. Y., Pyun, Y. R., Cho, H. Y., Yu, J. H. and Lee, S. K. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 29 (1984)
2. Schoch, T. J. : *Cereal Chem.*, **18**, 121 (1941)
3. DE Willigen, A. H. A. : *Examination and Analysis of Starch and Starch Products*, Radley, J. A. (ed.), Applied Science Publishers Ltd., London p. 61 (1976)
4. Nutting, G. C. : *J. Colloid Sci.*, **7**, 128 (1952)
5. Schutz, R. A. and Nedonchelle, Y. : *Polymer Systems; Deformation and Flow*, Wetton, R. E. and Whorlow, R. W. (ed.), Macmillan & Co., Ltd., London p. 323 (1968)
6. Lancaster, F. B., Conway, H. F. and Schwab, F. : *Cereal Chem.*, **43**, 637 (1966)
7. Harper, J. P., Suter, D. A., Dill, C. W. and Jones, E. R. : *J. Food Sci.*, **43**, 1204 (1978)
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. Schutz, R. A. : *Stärke*, **22**, 116 (1970)
11. Hizukuri, S. : *Shokuhin Kogyo*, **12**, 89 (1969)
12. Sherman, P. : *Industrial Rheology*, Academic Press, New York (1970)
13. Kubota, K., Suzuki, K. and Hosaka, H. : *J. Fac. Fish. Anim. Husb.*, Hiroshima Univ., **17**, 1 (1978)
14. Charm, S. E. : *J. Food Sci.*, **28**, 107 (1963)
15. Suzuki, K., Kubota, K., Omichi, M. and Hosaka, H. : *J. Food Sci.*, **41**, 1180 (1976)
16. Cheigh, H. S., Kim, S. K., Pyun, Y. R. and Kwon, T. W. : *Korean J. Food Sci. Technol.*, **10**, 52 (1978)

(1984년 5월 6일 접수)