

국내산 조전분 호화액의 유동특성

김남수·남영중
한국식품개발연구원

Rheological Properties of Gelatinized Millet Starch Dispersions

Nam-Soo Kim and Young-Jung Nam
Korea Food Research Institute, Banwol, Kyonggi-do

Abstract

Rheological properties of gelatinized millet starch dispersions were evaluated. Gelatinized non-waxy and waxy millet starch dispersion were typical pseudoplastic fluids. At constant shear rate, gelatinized waxy millet starch dispersion showed higher shear stress than nonwaxy millet starch dispersion. Flow behaviours of gelatinized nonwaxy and waxy millet starch dispersion were well fitted to Herschel-Bulkley equation and flow behaviour index (n) and consistency index (K) were strongly concentration dependent. There was a linear relationship between concentration of gelatinized starch dispersion and square root of yield stress. The concentrations of gelatinized non-waxy and waxy millet starch dispersion where yield stresses become zero were estimated as 2.19 and 1.69%, respectively. Pseudoplastic constant (m) approaches to a constant value in each type of millet starch when the concentration of gelatinized starch dispersion was increased. As the measuring temperatures increase, n value was increased, whereas, K value was decreased. The activation energies of gelatinized nonwaxy and waxy millet starch dispersion were 2.89 and 3.18 kcal/mol, respectively.

Key words: rheologies, gelatinization, millet starches

서 론

곡류 중 조는 혼식용으로서 뿐만 아니라 제빵 및 제과, 맥주생산의 부원료 등으로 널리 사용되어지고 있다⁽¹⁻⁴⁾.

이와 같이, 다양한 용도로 이용될 수 있는 조의 주성분인 전분의 물리화학적 성질과 호화특성에 관한 연구는 주로 외국에서 이루어져 왔고⁽⁵⁻⁸⁾ 국내에서는 김등⁽⁹⁾이 국내산 조전분의 이화학적 특성을 분석한 것을 제외하고는 이와 관련한 연구가 극히 드문 형편이다.

본 연구에서는 조의 식품원료로서의 이용 가능성을 제고하기 위한 한 시도로서 조전분 호화액의 유동특성을 구명하여 조 및 조전분을 이용한 식품가공시에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

재료 및 방법

Corresponding author; Nam-Soo Kim, Korea Food Research Institute, Banwol Hwasong-gun, Kyonggi-do 445-820

재료

국내산 메조와 차조를 구입하여 재료로 하였다.

전분제조

김 등의 방법⁽⁹⁾에 의하여 다음과 같이 행하였다. 즉, 0.01 M acetate buffer (pH 6.5) 6 l에 1 kg의 조를 넣고 4-5°C에서 24시간 수침 후 믹서로 곡립을 분쇄하여 전분을 추출하고 120, 325 메쉬의 표준망체를 연속 통과시켰다. 생성된 전분유는 9,000 rpm에서 30분간 원심분리 하였다. 상층액을 버리고 침전물 중의 상층부의 단백질을 끓여낸 후 증류수에 다시 현탁하고 1/8 부피의 톨루엔을 가하여 남아있는 소량의 단백질을 변성시켰다. 정치하여 전분을 가라 앉히고 상층액을 버리고 상층부를 끓여내는 조작을 2-3회 반복하였다. 정제된 전분은 30°C에서 풍건하고 60메쉬 표준망체를 통과시켜 시료로 하였다.

성분분석

일반성분은 A. O. A. C. 법⁽¹⁰⁾에 의하여 분석하였고,

아밀로스 함량은 Gilbert 와 Spragg 의 방법⁽¹¹⁾에 의하여 분석하였다.

호화전분액의 조제

Evans 와 Haisman 의 방법⁽¹²⁾을 변형하여 다음과 같이 실시하였다. 먼저, 1, 2, 3, 4, 5% (w/v)가 될 때까지 메조 및 차조전분을 50°C의 증류수 100ml 가 담겨 있는 비이커에 서서히 가하면서 잘 저어주었다. 완전밀봉 후 호화직전의 이들 생전분 현탁액을 98°C 항온수조에서 액온이 90°C가 될 때까지 급격히 가열하였다. 액온이 90°C에 이르면 시료를 90°C 항온수조로 옮겨 20분간 충분히 호화시킨 후 60°C로 냉각하여 10분간 유지, 평형에 도달하게 하였다. 액온을 이후 해당 측정온도로 맞추어 유동특성 측정에 사용하였다. 이때, 호화전분액 중에 존재하는 기포는 감압하에서 제거하였으며 호화시의 증발로 인한 부피감소는 없었다.

유동특성의 측정

각 농도별 조전분 호화액의 유동특성은 Brabender사의 Viscotron을 사용하여 다음과 같이 측정하였다. 내경 48mm, 외경 52mm의 측정용 컵에 95ml의 메조와 차조전분 호화액을 가하고 온도를 30°C에서 유지하면서 회전수(rpm)를 0.25, 0.50, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0, 32.0, 64.0, 128.0, 256.0, 512.0으로 변화시켰을 때의 토오크의 변화를 측정하고 이로부터 전단속도(shear rate, $\dot{\gamma}$)와 평형전단응력(equilibrium shear stress, τ)을 다음과 같이 구하였다.

$$\tau = Y \cdot B \cdot S, \text{ Pa} \dots\dots\dots(1)$$

$$\dot{\gamma} = X \cdot N, \text{ sec}^{-1} \dots\dots\dots(2)$$

여기에서, X와 Y는 각각 전단속도인자, 전단응력 인자로서 본 실험의 측정조건하에서는 1.4, 0.0283의 값을 나타낸다. 또한 B는 감도범위, S는 디지털측정치, N은 rpm을 나타낸다.

메조 및 차조전분 호화액이 항복응력(yield stress, τ_y)을 보여주는지의 여부는 relaxation test에 의하여 다음과 같이 측정하였다. 즉, 0.25 rpm에서 15초간 회전시킨 후 모터를 끌 때 항복응력이 있으면 점도계가 정지하여도 디지털측정치가 영이되지 않으므로 (S_0), $\tau_y = Y \cdot B \cdot S_0$ 로서 표시된다.

한편, 온도에 따른 호화전분액의 유동특성은 3% 호화전분액의 온도를 20, 30, 40, 50, 60, 70°C로 변화시켜 가면서 측정하였다.

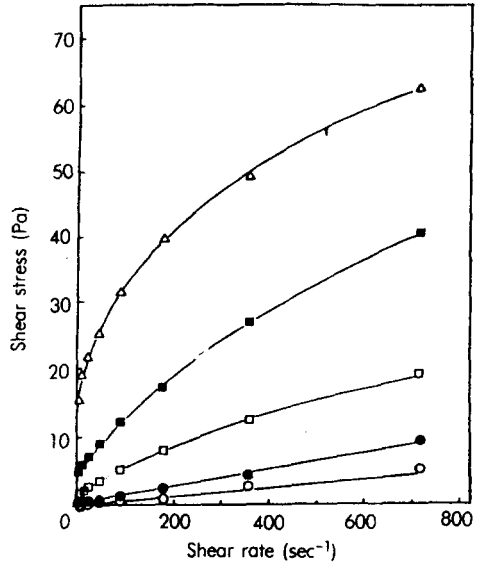


Fig. 1. Flow curves of gelatinized nonwaxy millet starch dispersions at varying concentration.

Symbols: ○—○; 1%, ●—●; 2%, □—□; 3%, ■—■; 4%, △—△; 5%

결과 및 고찰

농도에 따른 유동특성

유동특성 분석에 사용된 메조 및 차조전분의 수분, 회분, 단백질, 지방, 아밀로스 함량은 메조전분의 경우 각각 10.2, 0.33, 0.48, 0.04, 28.0%, 차조전분의 경우 각각 11.2, 0.05, 0.21, 0.03, 8.0%였다.

그림 1, 2에는 메조와 차조의 호화전분액 농도를 바꿔가며 전단속도에 대한 전단응력의 변화를 살펴본 결과가 표시되어 있다.

그림 1, 2에서 나타나 있는 바와 같이 메조와 차조의 호화전분액은 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 비직선적으로 증가하는 비뉴우튼성 유체의 유동특성을 보여주고 있으며 그 중에서도 특히 전단속도가 증가함에 따라 전단응력의 증가속도가 감소하는 의가소성유체(pseudoplastic fluid)의 유동현상을 보여주고 있다. 이때, 각각의 호화전분액 농도에서 일정한 전단속도에 대한 전단응력의 크기는 메조전분보다 차조전분의 경우 보다 높게 나타나고 있었다. 또한, 그림 1, 2에서 알 수 있는 것처럼 메조와 차조의 호화전분액은 일정한 농도 이상에서 항복응력을 보여주고 있었다. 호화전분액이 항복응력을 보여주는지의 여부는 각 전분의 특유한

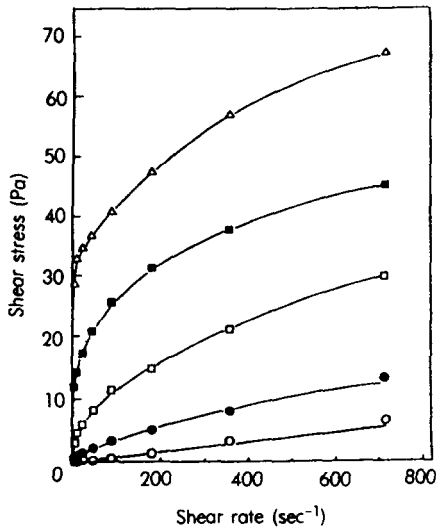


Fig. 2. Flow curves of gelatinized waxy millet starch dispersions at varying concentration.
 Symbols: ○-○ ; 1%, ●-● ; 2%, □-□ ; 3%, ■-■ ; 4%, △-△ ; 5%

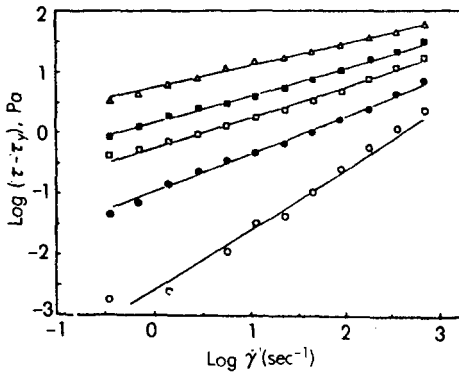


Fig. 3. Power law curves of gelatinized nonwaxy millet starch dispersions at varying concentration.
 Symbols: ○-○ ; 1%, ●-● ; 2%, □-□ ; 3%, ■-■ ; 4%, △-△ ; 5%

현상으로 김 등⁽¹³⁾은 5% 쌀전분 호화액에서 항복응력을 관찰한 반면, 김 등⁽¹⁴⁾은 4-7% 칩전분 호화액의 경우 항복응력을 나타내지 않음을 보고하고 있다.

호화전분액의 유동특성은 Herschel-Bulkley 식에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다⁽¹⁵⁾.

$$\tau - \tau_y = K \dot{\gamma}^n \dots \dots \dots (3)$$

여기에서 n은 유동지수(flow behaviour index), K는 점조도지수(consistency index)를 나타낸다.

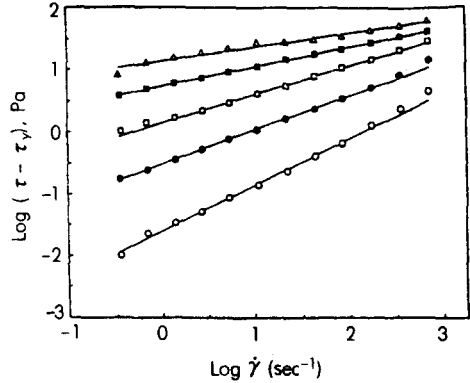


Fig. 4. Power law curves of gelatinized waxy millet starch dispersions at varying concentration.
 Symbols: ○-○ ; 1%, ●-● ; 2%, □-□ ; 3%, ■-■ ; 4%, △-△ ; 5%

Table 1. Effects of concentration on the rheological parameters of millet starch dispersions at 30°C

Concentration (%)	Nonwaxy millet starch			Waxy millet starch		
	n	K (Pa.sec ⁻ⁿ)	τ _y (Pa)	n	K (Pa.sec ⁻ⁿ)	τ _y (Pa)
1	0.96	0.003	— ^a	0.74	0.024	— ^a
2	0.63	0.106	— ^a	0.54	0.299	0.059
3	0.50	0.555	0.382	0.47	1.306	0.866
4	0.45	1.452	1.823	0.32	5.152	3.339
5	0.35	5.781	4.330	0.24	13.183	6.990

^a: Not detected

(3)식에 입각하여 메조와 차조의 호화전분액에 있어 전단속도와 전단응력과의 관계를 양대수좌표로 표시하여 그림 3, 4의 결과를 얻었다.

그림 3, 4에 나타난 바와 같이 전단속도의 대수값과 전단응력의 대수값 사이에는 직선관계가 나타나므로 메조 및 차조의 호화전분액의 유동특성은 지수법칙에 잘 적용됨을 알 수 있었다. 따라서, 그림 3, 4의 결과로부터 유동지수 n값과 점조도지수 K값을 구하였으며 아울러 각각의 호화전분액 농도에서의 항복응력을 표시하였다. 이 때, 항복응력은 relaxation test에 의하여 구하였다(표 1).

n값의 변화를 보면 1% 호화전분액에 있어 메조전분과 차조전분은 n값이 각각 0.96, 0.74로 의가소성을 보이고 있다. 호화전분액의 농도가 증가함에 따라 n값은 상당히 감소하여 5% 호화전분액에 있어서는 메조전분의 경우 0.35, 차조전분의 경우 0.24에 이르고 있어 의가소성이 현저하게 증대되었다. 이와 같은 호화전분

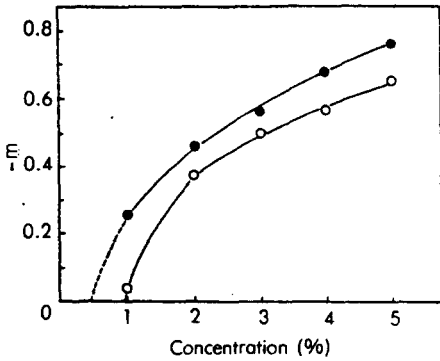


Fig. 5. Relationship between the pseudoplastic constant (m) and concentration.
 Symbols: ○—○ ; nonwaxy millet starch dispersion, ●—● ; waxy millet starch dispersion

액의 농도에 따른 n 값의 감소현상은 쌀보리 및 겉보리 전분 호화액의 유동특성 연구와 칩전분 호화액의 유동특성 연구에서도 보고되어지고 있다^(14,16).

K 값의 경우 농도의존성이 더욱 뚜렷하여 메조의 호화전분액에 있어 농도증가에 따라 K 값이 0.003 Pa·sec⁻ⁿ에서 5.781 Pa·sec⁻ⁿ으로 증가하였고, 차조의 호화전분액에 있어서도 0.024 Pa·sec⁻ⁿ에서 13.183 Pa·sec⁻ⁿ으로 증대되었다. 이 때, 점조도지수 K 값은 차조전분이 매조전분보다 현저히 크고 또 차조전분의 아밀로펙틴 함량이 92%로서 메조전분의 아밀로펙틴 함량인 72%보다 높으므로 조전분의 점성은 주로 아밀로펙틴에 기인함을 알 수 있었다⁽¹⁷⁾.

이 때, (n-1)을 의가소성상수(pseudoplastic constant, m)로 정의하면 m 값은 호화전분액의 농도와 밀접한 관계가 있음을 그림 5는 보여주고 있다.

그림 5에 나타나 있는 바와 같이 조전분 호화액의 농도와 의가소성상수의 관계를 보면 농도가 증가함에 따라 의가소성상수가 일정한 값에 도달하여 감을 알 수 있다⁽¹²⁾. 이 때, 호화전분액의 농도가 감소함에 따라 의가소성상수의 증가현상이 보다 현저하였으며 이러한 현상은 메조전분의 경우 보다 심하였다. 의가소성상수가 영이되는 호화전분액 농도는 외삽법으로 측정시에 메조전분과 차조전분에 있어 각각 0.95, 0.45%로 나타나고 있다. 이는 이들 농도 이하에서 메조와 차조의 호화전분액이 뉴우튼성 유체의 성질을 나타냄을 의미한다.

표 1에서 보는 바와 같이 본 실험에 사용된 메조와 차조전분 호화액은 일정농도 이상에서 항복응력을 보여

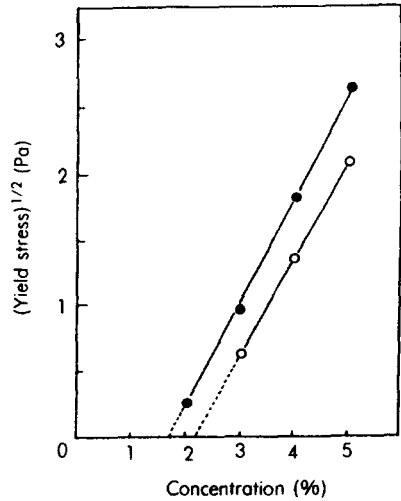


Fig. 6. The square root of yield stress as a function of concentration.
 Symbols: ○—○ ; nonwaxy millet starch dispersion, ●—● ; waxy millet starch dispersion

주고 있다. 진용액(true solution)의 유동현상에서 항복응력이 관찰되지 않는 것과 다르게 메조 및 차조의 호화전분액의 경우에는 항복응력이 나타나므로 이들이 농후수프나 커스타드와 같은 상태로 존재함을 알 수 있었다. 이때, 농도와 항복응력의 평방근 사이에는 직선 관계가 있다고 하며, 이러한 현상은 콜로이드 상태의 oxide 줄에서 잘 관찰된다고 한다⁽¹⁸⁾.

그림 6에는 메조와 차조전분 호화액에 있어 농도와 항복응력의 평방근과의 관계를 나타낸 결과가 표시되어 있다. 예측한 비대로 직선관계가 관찰되었다. 이러한 현상을 Evans와 Haisman도 감자전분과 옥수수전분 호화액에서 보고한 바 있다⁽¹²⁾. 그림 6의 직선과 호화전분액의 농도축과의 교차점으로부터 항복응력이 영이 되는 호화전분액의 농도를 예측하였는데 그 값은 메조전분의 경우 2.19%, 차조전분의 경우 1.69%였다. 실제로, 메조전분 호화액 농도 1, 2%와 차조전분 호화액 농도 1%에서는 항복응력이 나타나지 않았다.

온도에 따른 유동특성

3% 조전분 호화액의 온도에 따른 유동특성은 그림 7, 8에 잘 나타나 있다.

온도에 따른 조전분 호화액의 유동특성도 전단속도의 증가에 따른 전단응력의 증가속도가 감소하는 의가소성 유체의 특성을 보여주었다. 이 때, 일정한 전단속도에

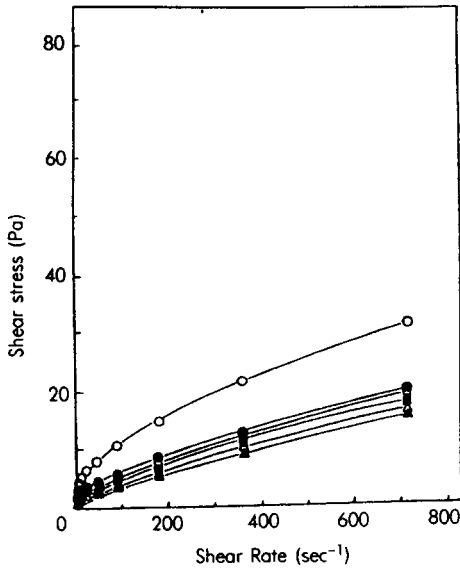


Fig. 7. Flow curves of 3% gelatinized nonwaxy millet starch dispersion at varying temperature.
 O—O ; 20°C. ●—● ; 30°C. □—□ ; 40°C. ■—■ ; 50°C. △—△ ; 60°C. ▲—▲ ; 70°C

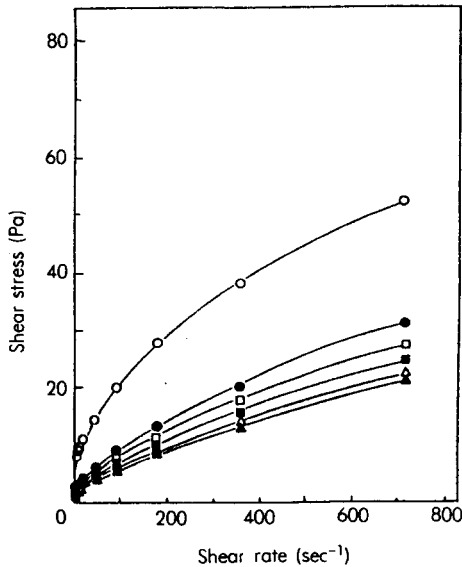


Fig. 8. Flow curves of 3% gelatinized waxy millet starch dispersion at varying temperature.
 Symbols: O—O ; 20°C. ●—● ; 30°C. □—□ ; 40°C. ■—■ ; 50°C. △—△ ; 60°C. ▲—▲ ; 70°C

Table 2. Effects of temperature on the rheological parameters of millet starch dispersions at 3% concentration

Temperature (°C)	Nonwaxy millet starch			Waxy millet starch		
	n	K (Pa·sec ⁻ⁿ)	τ _y (Pa)	n	K (Pa·sec ⁻ⁿ)	τ _y (Pa)
20	0.53	0.845	1.714	0.53	1.249	4.571
30	0.57	0.423	0.457	0.60	0.464	0.971
40	0.59	0.331	0.400	0.60	0.427	0.857
50	0.60	0.297	0.342	0.61	0.360	0.743
60	0.61	0.251	0.286	0.62	0.319	0.657
70	0.63	0.192	0.258	0.63	0.288	0.600

서 전단응력의 크기는 온도가 낮아짐에 따라 증가하였으며, 특히 20°C에서의 전단응력이 다른 측정온도에서의 전단응력보다 훨씬 큰 것은 메조와 차조의 호화전분액에서 공통적으로 나타나는 현상이었다.

그림 7 및 8의 전단속도에 따른 전단응력의 온도의존성 관계에 (3)식을 적용하여 호화온도에 따른 유동지수 n 값과 점조도지수 K 값을 구하였다(표 2).

3% 메조전분 호화액의 경우 n 값은 20°C의 측정온도에서 0.53으로 높은 의가소성을 나타낸 반면 온도가 이보다 증가하면 n 값이 서서히 증가하여 70°C에서는 0.63에 이르러 의가소성이 점차 감소됨을 알 수 있었다. 차조전분 호화액의 경우에도 이와 같은 현상이 관찰되었다. 반면, K 값은 20°C의 측정온도에서 메조전분 호화액의 경우 0.845 Pa·sec⁻ⁿ, 차조전분 호화액의 경우 1.249 Pa·sec⁻ⁿ이었으나 온도가 증가함에 따라 현저히 감소하여 70°C의 측정온도에서는 메조와 차조의 호화전분액에 있어 각각 0.192 Pa·sec⁻ⁿ과 0.288 Pa·sec⁻ⁿ에 이르고 있다. 한편, 3% 호화전분액에 있어서는 측정온도에 무관하게 항복응력이 나타났으며 그 크기는 온도가 높아짐에 따라 감소하였다. 또한 차조전분 호화액은 메조전분 호화액보다 높은 항복응력을 보여주고 있다. 김 등도 본 실험의 결과와 같은 경향의 온도에 따른 n 값과 K 값의 변화를 칩전분 호화액에서 관찰한 바 있다(14).

이 때, 분자운동의 척도인 점조도지수 K 값과 온도와의 관계는 아레니우스 식에 의하여 표시될 수 있으며(16,19), 이를 3%의 메조 및 차조의 호화전분액에 적용하여 그림 9와 같은 결과를 얻었다.

그림 9에서 보는 바와 같이 1/T 과 log K의 관계는 메조 및 차조의 호화전분액에 있어 20°C의 경우를 제외하고는 모두 직선관계를 나타내고 있어 아레니우스 식

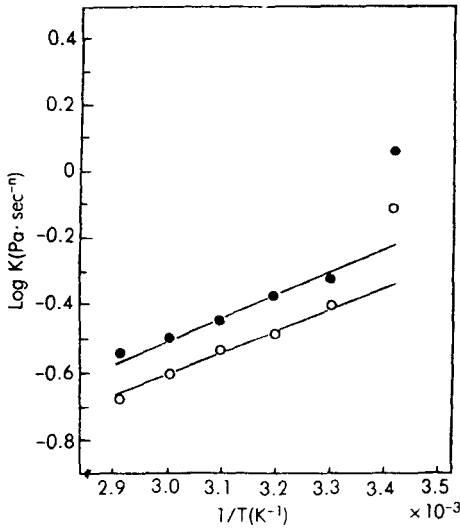


Fig. 9. Relationship between the consistency index and temperature at 3% concentration.

Symbols: ○—○ ; nonwaxy millet starch dispersion, ●—● ; waxy millet starch dispersion

으로 잘 설명될 수 있었으며 직선의 기울기로부터 구한 활성화에너지는 메조전분의 경우 2.89 kcal/mol, 차조전분의 경우 3.18 kcal/mol 이었다. 이는 차조전분의 경우 온도변화에 따른 호화액의 유동특성 변화가 메조전분의 경우 보다 약간 큼을 의미한다. 한편, 본 실험에 사용된 조전분 호화액의 활성화에너지는 비슷한 농도의 보리 및 칩전분 호화액에 대하여 보고되어진 활성화에너지 값보다는 낮은 범위에 있었다^(14,16).

요 약

국내산 메조 및 차조의 호화전분액의 농도와 온도에 따른 유동특성을 구명하였다. 메조 및 차조의 호화전분액은 의가소성 유체의 성질을 보여주었으며, 각각의 호화전분액 농도에서 일정 전단속도에 대한 전단응력의 크기는 메조전분보다 차조전분이 높았다. 메조와 차조의 호화전분액의 유동특성은 지수법칙에 잘 적용되었으며 이 때 유동지수 n 값은 1% 호화전분액에 있어 메조전분의 경우 0.96, 차조전분의 경우 0.74이나, 5% 호화전분액에 있어서는 메조전분의 경우 0.35, 차조전분의 경우 0.24로 농도증가에 따라 의가소성이 증대되었다. 점조도지수 K 값의 경우 농도의존성이 보다 현저하였다. 조전분 호화액은 일정농도 이상에서 항복응력

을 보이며, 이 때 농도와 항복응력의 평방근 사이에는 직선관계가 있었고 항복응력이 영이되는 호화전분액 농도는 메조전분의 경우 2.19%, 차조전분의 경우 1.69%로 예측되었다. 3% 조전분 호화액에 대하여 온도에 따른 유동특성을 분석시 일정 전단속도에 대한 전단응력의 크기는 온도가 낮아짐에 따라 증가하였으며, 특히 20℃의 측정온도에서 이런 현상이 현저하였다. 이 때, 측정온도가 높아지면 유동지수 n 값은 증가하고 점조도지수 K 값은 감소하였는데 이는 메조 및 차조전분에 공통적인 현상이었다. 점조도지수 K 값과 온도와의 관계는 아레니우스 식에 잘 적용되었으며, 3% 호화전분액의 경우 활성화에너지는 메조전분의 경우 2.89 kcal/mol, 차조전분의 경우 3.18 kcal/mol 이었다.

문 헌

1. Clusky, J.E., Wu, Y.V., Wall, J.S. and Inglett, G.E.: Food applications of oat, sorghum, and triticale protein product. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **56**, 481(1979)
2. Badi, S.M., Perten, N. and Abert, P.: In *Proceedings of the 10th Congress ICC Symposium on Sorghum and Millet for Human Food*, Vienna, p.102(1980)
3. Badi, S.M., Hosoney, R.C. and Finney, P.L.: Pearl millet. II. Partial characterization of starch and use of millet flour in bread-making. *Cereal Chem.*, **53**, 718(1976)
4. Crabtree, J. and Dendy, D.A.V.: Comilling of four species of millet with wheat to produce composite flours. *Cereal Foods World*, **24**, 103(1979)
5. Lorenz, K. and Hinze, G.: Functional characteristics of starches from proso and foxtail millet. *J. Agric. Food Chem.*, **24**, 911(1976)
6. Wankhede, D.B., Shehnaj, A. and Raghavendra Rao, M.R.: Preparation and physicochemical properties of starches and their fractions from finger millet (*Eleusine coracana*) and foxtail millet (*Setaria italica*). *Staerke*, **31**, 153(1979)
7. Beleia, A., Varriano-Marston, E. and Hosoney, R.C.: Characterization of starch from pearl millet. *Cereal Chem.*, **57**, 300(1980)
8. Rakhimbaev, I.: Amylose and amylopectin composition of millet starch. *Pirkl. Biokhim. Mikrobiol.*, **4**, 125(1968)
9. 김남수, 석호문, 남영중: 국내산 조전분의 이화학적 특

- 성. 한국식품과학회지, 19, 245(1987)
10. A.O.A.C.: In *Official Method of Analysis*, 13th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, D.C.(1980)
 11. Gilbert, G.A. and Spragg, S.P.: In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L.(ed.), Academic Press, New York, 4, 168(1964).
 12. Evans, I.D. and Haisman, D.R.: Rheology of gelatinized starch suspensions. *J. Texture Studies*, 10, 347(1979)
 13. 김일환, 김성곤, 이신영 : 인산염이 쌀전분 호화액의 리올로지에 미치는 영향. 한국식품과학회지, 19, 366 (1987)
 14. 김 관, 윤한교, 김성곤, 이신영 : 칩전분 호화액의 리올로지적 연구. 한국식품과학회지, 19, 300(1987)
 15. Sherman, R.: In *Industrial Rheology*, Academic Press, New York(1970)
 16. 이신영, 최준복, 천병익 : 보리전분 수용액계의 리올로지적 연구. 한국식품과학회지, 17, 131(1985)
 17. 김영숙, 김주봉, 이신영, 변유량 : 쌀전분 회석 호화액의 유동학적 연구. 한국식품과학회지, 16, 11(1984)
 18. Firth, B.A. and Hunter, R.J.: Flow properties of coagulated colloidal suspensions. *J. Coll. Interfac. Sci.*, 57, 248(1976)
 19. Royer, G.P.: In *Fundamentals of Enzymology*, John Wiley and Sons, p.59(1982)
-
- (1989년 4월 20일 접수)