

## 탄닌함량에 따른 도토리전분의 물리화학적 특성

안호경 · 최형택\* · 김병웅\*\* · 오두환

연세대학교 식품공학과, 기전여전 식품제조과\*, 경희대학교 식품공학과\*\*

**초록:** 탄닌함량이 도토리전분의 물리화학적 성질에 미치는 영향을 탄닌함량을 달리한 도토리전분에서 비교 검토하였다. 탈탄닌 처리에 따른 전분 표면의 손상은 관찰되지 않았으며 탄닌함량은 도토리전분의 호화개시온도에는 영향을 미치지 않았으나 최고점도값에는 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 모든 시료전분의 유동저동지수값은 1보다 작았고( $0 < n < 1$ ), 항복응력값이 존재하는 의가소성을 나타내었다. 점조도지수와 항복응력값은 온도와 농도 변화에 의존하였으며 탈탄닌전분에서 이러한 경향이 다소 크게 나타났다. 점조도지수의 농도 의존성에서 전분농도 5%에서 두개의 서로 다른 기울기를 나타내었으며 항복응력값의 농도 의존성에서는 건조전분의 농도 의존성이 탈탄닌전분에 비해 높은 것을 알 수 있었다. 또한 각 전분의 활성화 에너지는 건조전분이 2.19~2.69Kcal/g·mol, 탈탄닌전분이 2.31~3.33Kcal/g·mol, 탈지 및 탈탄닌전분이 2.09~3.58Kcal/g·mol이었다. 전분호화액의 시간 의존성에서는 전분시료 모두 전단속도의 연속적인 증가와 감소에 따라 전단응력이 변화하는 thixotropic 거동을 보여 주었으며 두개의 유동곡선은 서로 일치하고 않고 hysteresis loop을 형성하였다(1990년 11월 15일 접수, 1990년 12월 22일 수리).

도토리는 우리나라의 전국 산야에 약 28종이 자생하고 있고 옛부터 도토리묵을 만드는 원료로 사용하여 왔다<sup>1,2)</sup>. 도토리에는 약 70%정도의 전분이 들어 있으며 도토리 전분은 gel형성능이 우수하므로 식품의 원료로 사용되어 왔다. 그러나 도토리전분은 가공 제품에 짙은 맛을 부여하거나 갈변화 현상을 일으키는 탄닌물질을 6.7~9.3%정도 함유하고 있어 그 이용이 제한되고 있다<sup>3-5)</sup>.

따라서 도토리전분을 식품에 사용하기 위해서는 탄닌제거 및 전분 분리방법 등을 고려하여야 하며 일반적으로 염수 침전법 및 수세 침전법 등을 이용하여 도토리전분을 추출하고 있다<sup>3)</sup>. 그러나 이들 방법은 그 공정이 복잡하며 따라서 도토리전분을 이용한 제품들이 생산도 활발하지 못한 실정이다.

도토리전분의 특성에 대한 연구에는 도토리로부터 순수하게 분리한 도토리전분의 입경도, 팽화력, X-선회절 등 도토리전분의 이화학적 특성에 대한 이화합<sup>6)</sup>의 연구와 도토리 탄닌성분에 대한 화학적 성질 규명과 탄닌의 이용에 대한 김<sup>7)</sup>의 연구가 알려지고 있다.

이와 같이 도토리전분내의 탄닌성분이 전분의 일

반적인 이화학적 성질에 미치는 영향성에 대한 연구는 보고되어 있으나 도토리전분을 이용한 제품의 제조방법이나 품질관리에 직접적인 영향을 미치는 전분호화액의 유동특성 및 전분 gel의 물성에 대한 탄닌성분의 영향에 대한 연구는 알려져 있지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 도토리전분내 탄닌의 함량 변화에 따른 도토리전분의 이화학적 성질 및 전분호화액의 유동특성 변화를 비교 검토하였다.

### 재료 및 방법

#### 전분 시료의 제조

본 실험에 사용한 건조전분은 전보<sup>8)</sup>에서와 같은 방법으로 제조하여 사용하였다. 탈탄닌전분은 건조전분 100g에 acetone 200ml를 가하여 상온에서 48시간 동안 교반한 후 여과하고 동량의 acetone으로 세척한 다음 60°C vacuum dry oven에서 1시간 건조시키고 100mesh체로 사별하여 탈탄닌전분(detannined starch, DTS)시료로 하였다<sup>2)</sup>. 한편 탈지 및 탈탄닌전분은 건조전분을 전보<sup>8)</sup>에서와 같이 petroleum ether로 탈지한

후 연이어 acetone으로 탈탄닌하여 탈지 및 탈탄닌전분(defatted and detannined starch, DFTS)시료로 사용하였다.

**표면구조의 관찰**

전분립의 표면구조는 전보<sup>8)</sup>에서와 같은 조건으로 주사형 전자현미경(Philips model SEM 501)을 사용하여 관찰하였다.

**호화액의 제조 및 호화양상의 측정**

호화액의 제조 및 시료전분의 호화양상은 전보<sup>8)</sup>에서와 같이 측정하고 각각의 특성값을 구하였다<sup>9)</sup>.

**시료의 점도 측정 및 유동특성값의 산출**

전분시료액의 점도는 MV sensor system(Haake, Inc, Saddle Brook, NJ)이 부착된 Haake viscometer(model RV 12)를 사용하여 전보<sup>8)</sup>에 보고한 방법과 동일하게 측정하였으며 유동특성값도 전보<sup>8)</sup>에서와 동일하게 Herschel-Bulkley model<sup>10)</sup>에 적용하여 구하였으며 항복응력값( $\tau_y$ )은 Casson 식<sup>11)</sup>에 의하여 구하였다.

**결과 및 고찰**

**전분시료의 표면구조**

각 시료전분의 표면구조를 주사형 전자현미경으로 관찰한 결과 전보<sup>8)</sup>에 보고한 결과와 동일하게 전처리과정에 관계없이 5~10 $\mu$ m이었고 입자형상은 hemispherical을 나타내어 도토리전분의 일반적인 성상과 일치하였으며<sup>12)</sup>, 탈탄닌처리에 의한 전분립의 손상은 관찰되지 않았다.

**호화양상**

도토리전분의 amylogram으로 부터 구한 특성값은 Table 1과 같았다. 호화개시온도는 건조전분이 72°C, 탈탄닌전분이 69°C, 탈지 및 탈탄닌전분이 70°C로서 큰 차이를 보이지 않아 탄닌함량 변화가 도토리전분의 호화개시온도에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 또한 최고점도값에서는 건조전분이 340B.U.이며 탈탄닌전분이 360B.U.로 탈탄닌처리에 의해 최고점도값이 다소 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 탄닌을 제거한 도토리전분의 호화양상에서 탄닌의 호화개시온도에는 영향을 미치지 않으나 최고점도값에는 영향을 미친다는 Shin과 Rhee<sup>3)</sup>의 연구결과와 일치하였다.

Table 1. Amylogram parameters of acorn starch

Parameters	DS	DTS	DFTS
Pasting temperature(°C)	72	69	70
Peak viscosity(B.U.)	340	360	300
Temperature(°C) at maximum viscosity	94.5	94	90
Viscosity at 95°C(B.U.)	320	350	280
Viscosity after 10min at 95°C(B.U.)	300	310	240
Break down(B.U.)	50	50	60
Viscosity at 50°C(B.U.)	570	510	430
Set back(B.U.)	270	200	200

DS : Dry acorn starch, DTS : Detannined acorn starch and DFTS : Defatted and detannined acorn starch.

**전분호화액의 유동거동 특성**

시료전분 호화액(3~7%)의 0~128sec<sup>-1</sup>의 전단속도에 따른 전단응력의 변화를 30°C에서 측정하였으며 그 결과는 Fig. 1과 같았다. 측정시료 모두 전단속도에 따른 전단응력의 변화는 비직선적으로 증가하였으며 항복응력값을 가지고 있는 pseudoplastic의 특징을 보여 주었고 그 영향은 시료 각각의 농도 증가에 따라 증가하는 현상을 나타내었다. 모든 시료의 항복응력값( $\tau_y$ )을 Casson 식에 따라 좌표에 도시하여 최소 선형자승법에 의해 구한 후 시료의 전단응력값에서 항복응력값을 뺀 차이값에 대한 전단속도의 관계를 전보<sup>8)</sup>에서와 동일한 방법으로 양대수좌표에 도시한 결과 시료전분 모두가 직선관계를 보여 시료전분의 리올로지적 거동은 Herschel-Bulkley 식에 잘 적용됨을 알 수 있었다. 직선의 기울기와 절편값으로부터 리올로지 특성값인 유동거동지수(n) 및 점조도지수(K)값을 구하였으며 그 결과를 항복응력값( $\tau_y$ )과 함께 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 시료 모두 3~7%농도에서 유동거동지수값은 1보다 작았으며(0<n<1), 측정온도와 농도변화에 따라 뚜렷한 변화없이 건조전분이 0.43~0.73, 탈탄닌전분이 0.51~0.95, 탈지 및 탈탄닌전분은 0.54~0.82로 측정되었으며 항복응력값이 0보다 크게 나타나는 의가소성의 성질을 나타냄을 알 수 있었다. 아울러 점조도지수값과 항복응력값은 농도와 온도의 변화에 의존함을 보여 농도가 증가함에 따라 증가하고 온도가 상승함에 따라 감소하였으며 그 경향이 건조전분에 비해 탈탄닌전분과 탈지 및 탈탄닌전분에서 크게

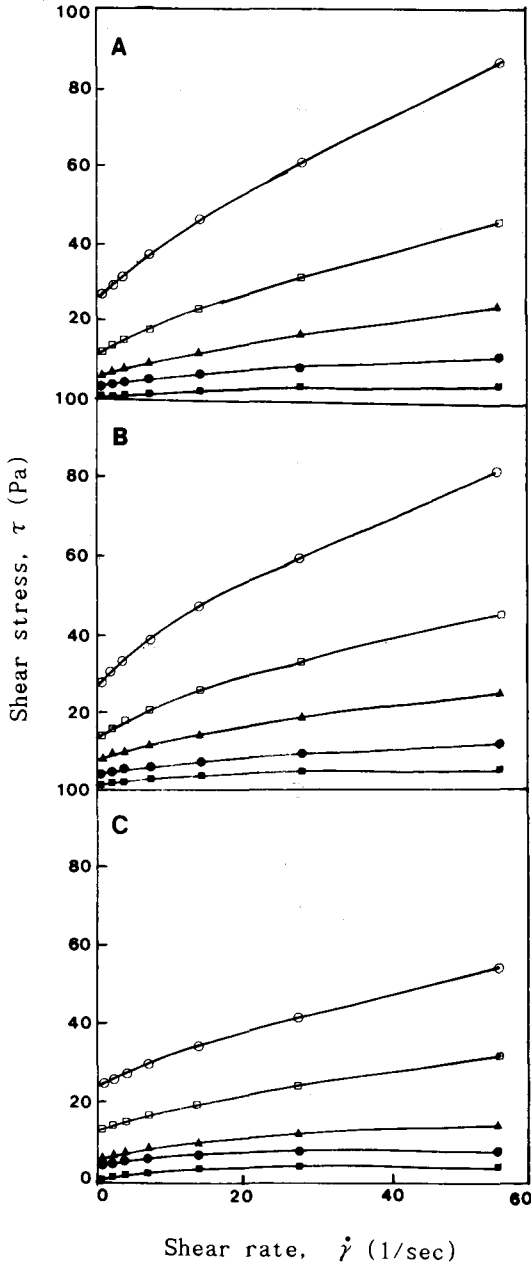


Fig. 1. Flow curves for acorn starch pastes at 30°C.  
 A : Defatted and detannined acorn starch, B : Detannined acorn starch and C : Dry acorn starch.

나타났으며 탈탄닌전분에 비해 탈지 및 탈탄닌전분의 항복응력값이 측정온도 및 농도에서 다소 감소하여 탈지 및 탈탄닌처리에 의해 전분호화액의 유동특성에 변화가 생김을 알 수 있었다.

이와 같은 현상은 전보<sup>8)</sup>에 보고한 바와 같이 도도

리전분에 지방산을 제거 또는 재첨가하는 조작에 의해서도 나타나는 현상이며 쌀전분과 같은 일부 곡류 전분에서도 관찰되는 현상으로 보고되어 있다<sup>9)</sup>.

**점조도지수 및 항복응력의 농도 의존성**

시료전분의 점조도지수(K)값의 농도 의존성을 전보<sup>8)</sup>에서와 같은 방법으로 검토한 결과 ln K값의 농도 의존성은 시료전분 모두 5% 농도에서 기울기가 서로 다른 두개의 직선관계를 보여주었으며 점조도 지수 K값과 농도의 관계는 전보<sup>8)</sup>에서와 같이 지수함수식으로 나타낼 수 있었다<sup>13)</sup>.

$$K = K_c \cdot \exp^{(B \cdot C)} \quad (1)$$

여기서  $K_c$ 는 무한 희석용액에서 점조도지수( $\text{Pa} \cdot \text{sec}^{-1}$ ), B는 농도 의존성 정도를 나타내는 상수, C는 농도(%)이며 각각의  $K_c$ 값과 B값은 Table 3에 나타내었으며, 시료전분 모두 5% 농도에서 기울기가 달라지는 현상을 보였다. Kim<sup>16)</sup>과 Park<sup>17)</sup>은 7~8% 농도에서 쌀전분의 기울기가 달라진다고 보고하였으며, Choi<sup>9)</sup>은 쌀전분의 경우 측정농도 범위에서 생전분은 단일의 직선관계를 보인 반면 탈지 또는 지방산을 재첨가한 경우에는 기울기가 서로 다른 두개의 직선관계를 보였으며 기울기가 달라지는 전분농도는 5%라고 보고한바 있다. 이와 같이 직선의 기울기가 달라지는 현상은 전분호화액의 구조적 특성이 달라지기 때문이며 전분의 micelle 및 gel의 형성과 밀접한 관련을 갖는 것으로 알려지고 있다<sup>9,17,18)</sup>. 5% 농도 이하에서의  $K_c$ 값은 탈탄닌전분과 탈지 및 탈탄닌전분이 건조전분에 비해 높은 값을 가져 농도 의존성이 큼을 알 수 있었으며, B값은 시료전분에 관계없이 측정온도 범위내에서 0.594~0.712사이였다.

농도에 따른 항복응력값의 변화는 시료 모두 농도의 증가에 따라  $\sqrt{\tau_y}$ 값이 직선적으로 증가하였으며 다음의 Evans와 Haisman<sup>20)</sup>이 제안한 식에 잘 적용되었다.

$$\sqrt{\tau_y} = K_y \cdot (C - C_0) \quad (2)$$

여기서  $C_0$ 는 전분호화액이 항복응력을 보이기 시작하는 농도,  $K_y$ 는 항복응력의 농도 의존성을 나타내는 상수이다.

직선의 기울기  $K_y$ 와  $\sqrt{\tau_y}=0$ 에서의 C값인  $C_0$ 를 최소선형자승법으로 구하였으며 그 결과를 Table 3에 나타내었다.  $K_y$ 값은 시료 모두 온도증가에 따라 감소

Table 2. Rheological parameters of gelatinized acorn starch

Temp.	Conc.	DS			DTS			DFTS		
		K (Pa · s <sup>-n</sup> )	n	τ <sub>y</sub> (Pa)	K (Pa · s <sup>-n</sup> )	n	τ <sub>y</sub> (Pa)	K (Pa · s <sup>-n</sup> )	n	τ <sub>y</sub> (Pa)
30°C	3%	0.22	0.67	0.24	0.44	0.61	0.53	0.42	0.77	0.32
	4%	0.37	0.63	3.38	0.86	0.80	3.20	0.87	0.73	3.20
	5%	0.94	0.64	4.42	1.88	0.58	5.66	1.82	0.59	4.76
	6%	1.98	0.58	10.68	3.35	0.57	10.57	3.54	0.66	10.97
	7%	3.41	0.52	20.99	6.01	0.55	22.54	6.65	0.54	20.94
50°C	3%	0.18	0.60	0.38	0.41	0.62	0.68	0.41	0.70	0.40
	5%	0.89	0.61	3.10	1.53	0.65	4.91	1.67	0.79	3.40
	7%	2.92	0.58	11.53	4.49	0.61	15.58	4.81	0.66	12.91
60°C	3%	0.17	0.73	0.28	0.29	0.62	0.33	0.34	0.82	0.42
	5%	0.77	0.52	4.82	1.30	0.54	3.84	1.56	0.74	3.23
	7%	2.77	0.55	10.52	3.85	0.58	13.05	3.94	0.64	8.11
80°C	3%	0.08	0.55	0.36	0.09	0.95	0.48	0.19	0.73	0.38
	5%	0.70	0.51	4.36	1.18	0.51	4.48	1.45	0.50	3.56
	7%	2.29	0.43	12.01	2.73	0.48	10.21	2.87	0.58	9.13

DS : Dry acorn starch, DTS : Detannined acorn starch and DFTS : Defatted and detannined acorn starch.

Table 3. K<sub>c</sub>, B values and K<sub>y</sub>, C<sub>0</sub> values of gelatinized acorn starch

Sample	Temp.	K <sub>c</sub> (Pa · s <sup>-n</sup> )	B	K <sub>y</sub> (Pa · s <sup>-n</sup> )	C <sub>0</sub> (g/100ml)
Dry acorn starch	30°C	0.026	0.712	0.97	2.47
	50°C	0.024	0.694	0.70	2.23
	60°C	0.022	0.697	0.67	2.09
	80°C	0.023	0.680	0.70	2.00
Detannined acorn starch	30°C	0.061	0.662	0.95	2.40
	50°C	0.060	0.601	0.75	2.01
	60°C	0.045	0.641	0.64	2.24
	80°C	0.049	0.594	0.63	1.92
Defatted and detannined acorn starch	30°C	0.060	0.691	0.96	2.36
	50°C	0.067	0.620	0.75	2.33
	60°C	0.056	0.620	0.65	2.16
	80°C	0.031	0.670	0.60	1.95

하였으나 대응하는 온도에서의 K<sub>y</sub>값이 시료 모두 비슷한 값을 지녀 항복응력의 농도 의존성 경향은 시료에 관계없이 모두 비슷함을 알 수 있었다. C<sub>0</sub>값은 시료 모두 온도의 증가에 따라 다소 감소하였으며 전분 종류에 따른 변화는 관찰되지 않았다.

점조도지수의 온도 의존성을 알아보기 위하여 여러 전분농도에서 측정온도에 따른 점조도지수의 변화를 Fig. 2와 같이 검토하였으며 log K와 1/T이 직선 관계를 보여 다음의 Arrhenius식으로 설명할 수 있었다<sup>16)</sup>.

점조도지수의 온도 의존성

$$K = A_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서  $A_0$ 는 빈도인자( $\text{Pa} \cdot \text{sec}^{-n}$ ),  $E_0$ 는 활성화 에너지( $\text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ )로서 각각의 값은 직선의 절편 및 기울기로부터 구하였으며  $A_0$ 값과  $E_0$ 값은 시료전분 모두에서 농도가 증가할수록 조금씩 증가하였으며 활성화 에너지값은 건조전분에서  $2.19 \sim 2.69 \text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ , 탈탄닌전분에서  $2.31 \sim 3.33 \text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ , 탈지 및 탈탄닌전분에서는  $2.09 \sim 3.58 \text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ 로서 건조전분의 활성화 에너지값보다 전처리한 전분의 활성화 에너지값이 높게 관찰되어 이들 전분의 온도 의존성이 더 큼을 알 수 있었다.

이들 도토리전분의 활성화 에너지값은 쌀전분( $5.93 \text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ )과 보리전분( $6.1 \text{Kcal/g} \cdot \text{mol}$ )과 같은 곡류전분<sup>9)</sup>보다 낮은 값이었다.

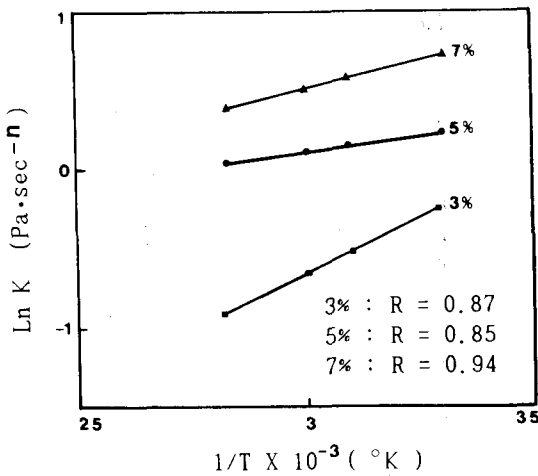


Fig. 2. Arrhenius plot for detannined acorn starch pastes

시간 의존성

전분호화액(3%~7%)에 대하여 전단속도를 연속적으로 증가시켰다가 감소시키면서 전단응력의 변화를  $30^\circ\text{C}$ 에서 측정된 결과 Fig. 3과 같았다.

Fig. 3의 건조전분의 경우와 마찬가지로 전분시료 모두 전단이력 후 전단응력이 감소하는 디스토트로픽 거동을 보였으며 연속적인 전단응력의 증가와 감소에 따라 두개의 서로 다른 유동곡선이 생기고 이 두 곡선은 서로 일치하지 않고 hysteresis loop을 형성하였다.

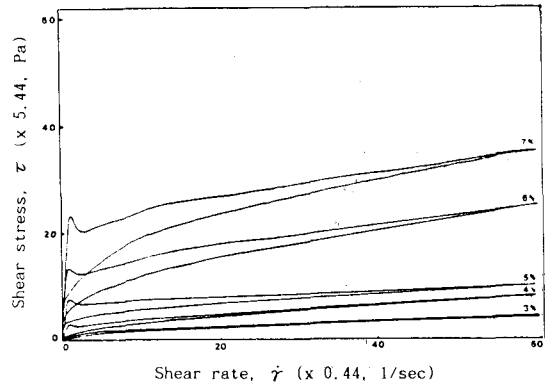


Fig. 3. Hysteresis loops of dry acorn starch pastes at  $30^\circ\text{C}$

Shoemaker와 Figoni<sup>21)</sup>는 전단이력 후 전단응력이 감소하는 것은 갑작스런 전단이력으로 인하여 전분호화액의 구조가 파괴되기 때문이라고 하였으며 이때 형성된 hysteresis loop의 면적은 구조의 파괴정도를 의미하며 전분호화액의 시간 의존성의 정도와 비례한다고 보고한 바 있다.

전분농도가 증가함에 따라 hysteresis loop의 면적이 증가하여 농도 증가에 따라 전분호화액의 시간 의존성이 커지는 양상을 보여주었으나 전처리 과정에 따른 전분호화액의 시간 의존성에는 큰 변화를 관찰할 수 없었다.

그러나 Niihara와 Matsumoto<sup>22)</sup> 및 Niihara등<sup>23)</sup>은 밀전분의 유동특성에서 지방산 또는 지방산 methyl ester의 첨가로 인해 전분호화액의 디스토트로픽 성질을 감소시키고 Tenobe-somen의 제조중 지방으로부터 유리된 유리지방산이 somen 호화액의 디스토트로픽 성질을 감소시킨다고 보고하였으나 본 실험의 도토리전분의 경우에는 탄닌함량 변화에 따른 도토리전분 호화액의 디스토트로픽 성질변화는 관찰되지 않았다. 또한 낮은 전단속도( $0 \sim 20 \text{sec}^{-1}$ )에서 갑작스러운 전단응력의 증가를 보이는 소위 humping 현상을 관찰할 수 있는데 이는 Park등<sup>19)</sup>의 보고에서와 같이 전분호화액 내부에서 gel이 형성되기 때문이라고 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. Kim, J. O. and Lee, M. J. : Korean J. Food Sci. Technol., 8 : 230(1976)
2. Park, J. Y. and Koo, S. J. : Korean J. Nutr., 17 : 41 (1984)
3. Chung, D. H., Yu, T. J. and Choi, B. K. : Korean Agri. Chem. Society, 18 : 108(1975)
4. Chae, S. K. and Yu, T. J. : Korean J. Food Sci. Technol., 5 : 258(1973)
5. Kim, C. S. and Shin, E. T. : Korean J. Appl. Microbiol. Bioeng., 3 : 17(1975)
6. 이상영, 함승시 : 강원대학 연구논문집, 8 : 81 (1974)
7. 김기현 : 약학연구지, 18 : 1(1982)
8. 안호경, 김훈배, 유해의, 오두환 : 한국농화학회지, 33(4) : 293(1990)
9. Choi, H. T., Lee, S. Y., Yang, R. and Oh, D. H. : Korean J. Food Sci. Technol., 20 : 834(1988)
10. Charm, S. E. : "Fundamentals of food engineering", AVI, Westport, Connecticut(1963)
11. Casson, N. : "In rheology of disperse system", Ed. C. C. Mill, Pergamon Press, London, pp. 84~104 (1959)
12. Lineback, D. R. : J. Jpn. Soc. Starch Sci., 33 : 80 (1986)
13. Shin, H. S. and Rhee, J. Y. : Korean J. Food Sci. Technol., 18 : 137(1986)
14. Kim, S. M., Kim, K. O. and Kim, S. K. : Korean J. Food Sci. Technol., 18 : 110(1986)
15. Rao, M. A. : J. Texture Studies, 8 : 135(1977)
16. Kim, J. B., Kim, Y. S., Lee, S. Y. and Pyun, Y. R. : Korean J. Food Sci. Technol., 18 : 278(1976)
17. Park, Y. H., Kim, S. K., Lee, S. Y. and Kim, J. B. : Korean J. Food Sci. Technol., 16 : 314(1984)
18. Zobel, H. F. : "In method in carbohydrate chemistry", Whistler, R. L.(ed.), Academic Press, New York, Vol. 48, p.109(1964)
19. Park, Y. K., Lho, I. H., Kim, K., Kim, S. K. and Lee, S. Y. : Korean J. Food Sci. Technol., 18 : 278(1976)
20. Evans, L. A. and Haisman, D. R. : J. Texture Studies, 10 : 347(1979)
21. Shoemaker, C. F. and Figoni, P. I. : Food Technol., 4 : 112(1984)
22. Niihara, R. and Matsumoto, S. : J. Texture Studies, 12 : 559(1981)
23. Niihara, R., Nishida, Y. and Yonezawa, D. : J. Agri, Chem. Soc. Jpn., 47 : 423(1973)

## Effect of tannin contents on the physicochemical characteristics of acorn starch

Ho-Kyoung Ahn, Hyeong-Taeg Choi\*, Byong-Lyoung Kim\*\* and Doo-Hwan Oh(Department of Food Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, \*Department of Food Science and Technology, Chonju Kichon Women's College, Chonju 560-701, \*\*Department of Food Technology, Kyounghee University, Suwon 449-701, Korea)

**Abstract** : The physical and chemical properties of dry acorn starch(DS), detannined acorn starch (DTS) and defatted and detannined acorn starch(DFTS) were investigated. All acorn starch sample, observed by a scanning electron microscope, showed a hemispherical shape and its size was about 5~10  $\mu$ m in diameter. It had a little change on the pasting temperature of DS, DTS and DFTS but peak viscosity of DTS was somewhat higher than that of DS. Flow behavior of gelatinized starch pastes showed a pseudoplastic behavior and flow behavior index was lower than unit. The consistency coefficient showed concentration and temperature dependency. The activation energies of DS, DTS and DFTS were 2.09Kcal/g  $\cdot$  mol~3.58Kcal/g  $\cdot$  mol and time dependent characteristic of acorn starch samples showed thixotropic behavior.