

산처리 팔 전분의 겔 특성

김래연 · 안승요

서울대학교 가정대학 식품영양학과

초록 : 산처리 전분은 0.2N HCl을 사용하여 45°C에서 20분, 40분, 60분간 반응시켜 얻었다. 산처리에 의해 전분의 팽윤력과 용해도가 증가하였으며 이러한 변화는 낮은 온도에서부터 나타났다. Sepharose 2B-CL을 사용한 전분의 겔 크로마토그래피 결과 산처리 시간이 길어질수록 아밀로펙틴 부분이 약간 감소하는 반면 아밀로오스에 해당하는 부분이 약간 증가하는 경향을 보였으나, 산처리에 의한 차이는 크게 나타나지 않았다. 온도 변화에 따른 가용성 탄수화물의 용출 양상은 가열 온도가 증가함에 따라 분자량이 큰 분자들의 용출이 증가되었고, 산처리 시간이 길어질수록 가용성 탄수화물의 총 용출량이 증가하였다. 여러 온도에서 가열하여 만든 전분 겔의 텍스처 실험 결과 시료겔의 견고성은 85°C로 가열한 겔에서 가장 크게 나타났으며, 산처리에 의해 겔의 견고성이 증가하였다. 전분의 응집성은 무처리 전분의 경우 온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보였으나, 산처리 전분은 85°C로 가열한 겔에서 가장 큰 값을 나타내었고 그 이후에는 응집성이 감소하였다(1995년 12월 9일 접수, 1996년 1월 17일 수리).

서 론

전분현탁액을 일정 온도이상으로 가열한 후 냉각시키면 호화된 전분현탁액은 점탄성을 갖는 겔을 형성한다. 전분 겔은 가열하는 동안 용출된 아밀로오스가 만든 gel matrix내에 팽윤된 전분립이 deformable filler로 묻혀 있는 구조를 가지며, 어느 정도 강한 겔이 되려면 전분 농도는 6% 이상이어야 한다.¹⁾

전분 겔의 특성은 전분의 농도, 호화 과정동안 용출되어 나오는 아밀로오스와 아밀로펙틴의 함량, 전분립의 팽윤력, 그리고 아밀로오스, 아밀로펙틴 및 전분립간의 상호작용에 의하여 영향을 받는다.²⁻⁶⁾ Orford 등²⁾은 전분 겔의 초기 강도는 호화 과정동안 용출되는 가용성 아밀로오스의 함량이 높을수록 증가한다고 하였다. Kalichevsky와 Ring³⁾은 아밀로오스와 아밀로펙틴의 비가 겔 특성에 매우 중요하다고 하였으며, Leloup 등⁴⁾은 amylopectin-rich gels은 amylose-rich gels보다 효소나 화학적 분해가 쉽게 일어나고 기계적 강도도 낮다고 하였다.

전분은 산처리에 의하여 팽윤력과 용해도가 증가하고 점도와 요오드 친화력 및 분자량이 감소하며, 전분립 내부의 결합력이 약해진다고 알려져 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 산처리는 전분의 이화학적 특성을 변화시키므로 전분 겔의 특성에도 영향을 미칠 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 두류전분중에서 팽윤력의 값이 비교적 낮다고 알려진 팔전분을 이용하여 산처리가 전분의 이화학적 특성 및 겔 특성에 미치는 영향에 대하여 실험하였다.

재료 및 방법

실험재료

충북 음성산의 거피한 팔을 1995년 3월 진로도매센

터에서 구입하여 사용하였다.

전분 및 산처리 전분의 제조

전분은 알칼리 침지법¹¹⁾에 의하여 분리하였다. 산처리 전분은 Wurzburg의 방법⁷⁾에 따라 0.2N HCl을 사용하여 40% 전분 slurry를 만들어 45°C 항온수조에서 흔들며 주면서 20분, 40분, 60분간 반응시키고 흡인여과하면서 중성이 될때까지 세척한 후 건조시켜 시료로 사용하였다.

팽윤력과 용해도

팽윤력과 용해도는 Schoch의 방법¹²⁾에 따라 측정하였다.

전분의 겔 크로마토그래피

전분 시료 100 mg에 DMSO 5 ml를 가하여 70°C의 항온수조에서 2시간 동안 녹인 후 에탄올 15 ml를 가하고 하룻밤 방치시켜 침전이 형성되면 3000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 얻어진 침전물에 0.01N NaOH를 5 ml 가하여 녹인 후 Whatman No. 42 여과지로 여과하여 여액 중 1 ml를 Sepharose 2B-CL column에 주입시키고 0.02% sodium azide를 포함하는 0.01N NaOH로 20 ml/hr의 속도로 용출시켰다. 용출액은 분획 수집기를 이용하여 4 ml씩 분획하였으며 각 획분의 총당량은 페놀-황산법¹³⁾으로, 요오드 반응의 최대 흡수 파장은 Biliaderis 등¹⁴⁾의 방법으로 측정하였다. 한편 void volume은 dextran(Sigma Co., MW: 5,000,000~40,000,000)을 이용하여 위와 동일한 조건으로 용출시켜 조사하였으며, total volume은 glucose를 주입시킨 후 용출되어 나올 때까지의 용출액으로 정하였다. Column은 Dextran T-10

(MW : 10,000), Dextran T-40(MW : 40,000)과 Dextran T-500(MW : 500,000) (Pharmacia Co.)을 사용하여 보정하였다.

가용성 탄수화물의 겔 크로마토그래피

Ghiashi 등의 방법¹⁵⁾을 개량하여 전분 시료 0.5 g을 20 ml의 증류수에 분산시키고 75°C, 85°C, 95°C의 진탕수욕조에서 30분간 흔들어 준 후 3000 rpm에서 30분간 원심분리 하였다. 상침액 중 1 ml를 Sepharose 2B-CL column에 주입시키고 용출조건과 용출액의 분석은 전분의 겔 크로마토그래피 항에서의 동일하게 하여 분석하였다.

전분 겔의 텍스처

시료 현탁액(10%, 건량 기준) 30 ml를 cap centrifuge tube에 넣고 75°C, 85°C, 90°C, 95°C의 진탕 수욕조에서 각각 20분간 흔들어 준 후 직경 2.0 cm, 높이 2.0 cm의 원통형의 용기에 유입하여 실온에서 3시간 성형시켰다. 겔의 텍스처는 Instron Universal Testing Machine(1140, England)으로 2회 반복 압착 시험(compression test)하여 견고성(hardness)과 응집성(cohesiveness)의 값을 구하였다. 실험 조건은 load cell : 50 kg, full scale : 5.0 kg, chart speed : 200 mm/min, cross head speed : 100 mm/min, deformation : 60%이었다.

결과 및 고찰

팽윤력과 용해도

온도에 따른 팽윤력과 용해도는 Fig. 1과 같다. 산처리에 의해 전분의 팽윤력이 증가하였으며, 특히 산처리에 의해 85°C 이후 팽윤력의 증가 양상이 뚜렷하게 나타났다. 권¹⁶⁾은 팔전분은 다른 두류 전분에 비하여 비교적 팽윤력이 낮은 값을 나타낸다고 보고하였으며, Tjahjadi 등¹⁷⁾과 Lii 등¹⁸⁾도 팔전분의 팽윤력이 괴경 전분과 비교하여 낮다고 보고하였다. Wong과 Lelievre는¹⁹⁾ 전분의 팽윤력은 전분립 내부의 결합력과 관련이 있으며, 전분립 내의 결합력이 강하면 팽윤에 강하게 저항한다고 하였다.

용해도는 팽윤력과 비슷한 양상을 보였으나 산처리 시간이 길어질수록 용해도의 증가 양상이 뚜렷하게 나타났다. 낮은 온도에서부터 산처리에 의한 용해도의 증가는 산에 의해 전분의 결정 부분의 일부가 가수분해됨으로써 전분 내부의 결합력이 낮아지고 이로 인해 가용성 전분의 용출이 쉬워졌을 것으로 생각된다.

전분의 겔 크로마토그래피

시료 전분의 겔 크로마토그래피 양상은 Fig. 2와 같다. 시료 전분 모두 비슷한 용출 양상을 보였으며, 두 부분으로 나누어져 있다. Void 부분에 해당하는 높은

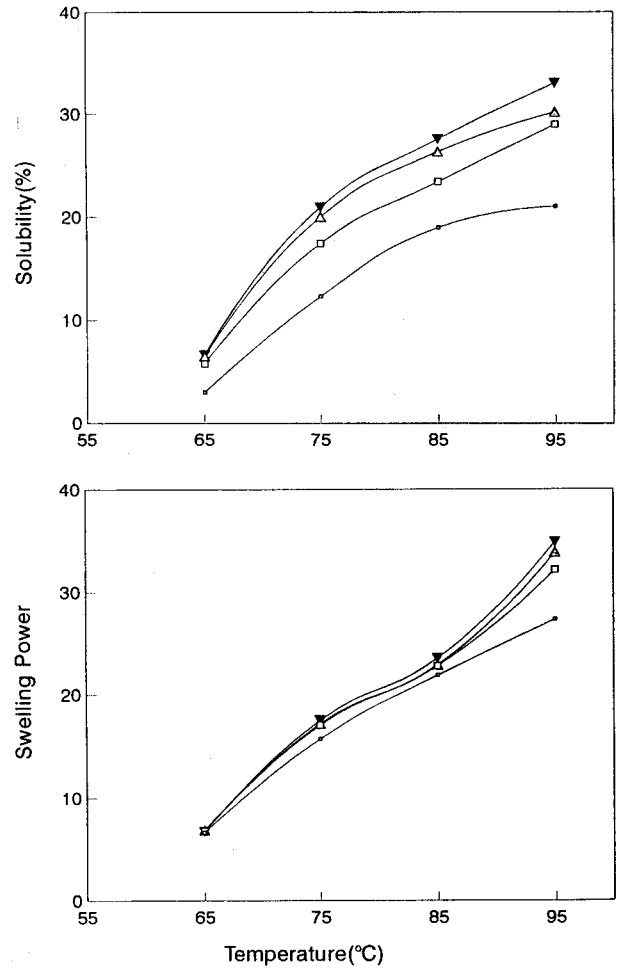


Fig. 1. Solubility and swelling power of red bean starches. Native, □—□; Acid-modified 20 min, ■—■; Acid-modified 40 min, ▲—▲; Acid-modified 60 min, ▼—▼.

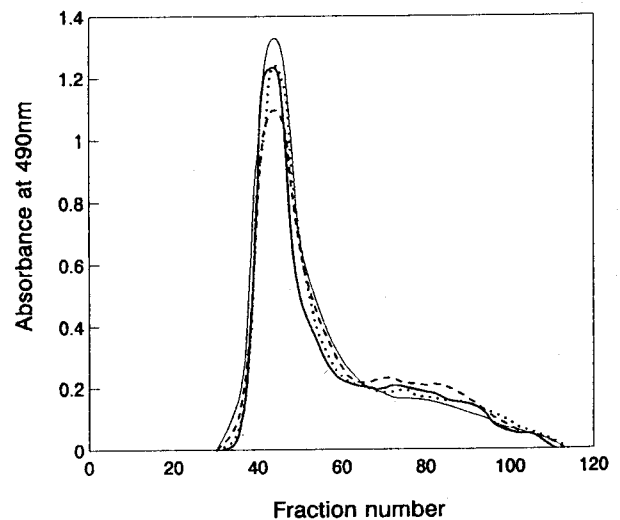


Fig. 2. Gel chromatography of red bean starches. Native,; Acid-modified 20 min, —; Acid-modified 40 min, ---; Acid-modified 60 min, —.

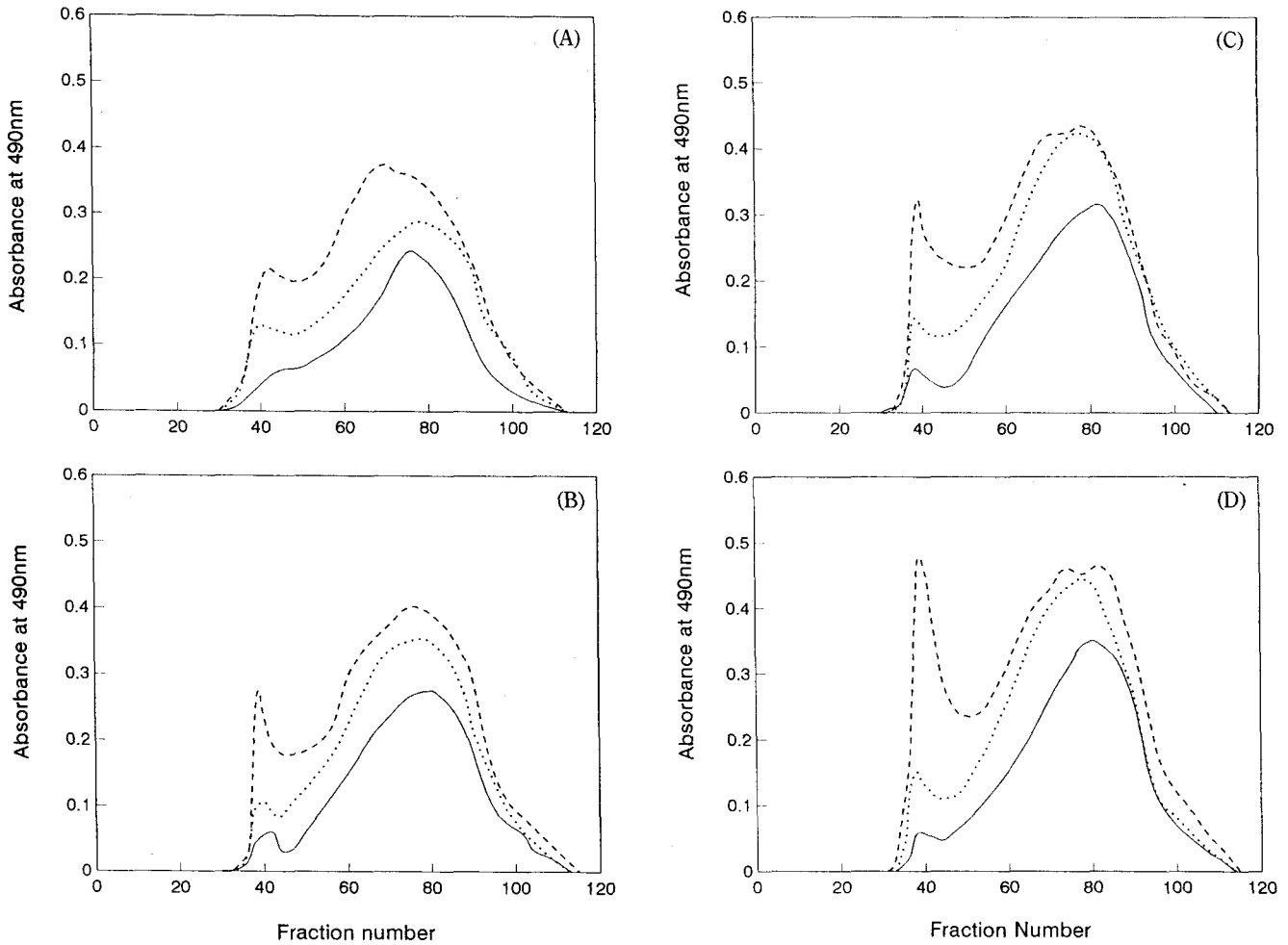


Fig. 3. Elution profiles of red bean starches leached at various temperatures. Leaching temperature, 75°C, —; 85°C,; 95°C, ---. A, Native; B, Acid-modified 20 min; C, Acid-modified 40 min; D, Acid-modified 60 min.

Table 1. Percentage distribution of molecular weight of soluble carbohydrate leached at 75°C, 85°C, and 95°C

	Leaching temperature (°C)	Fraction number				
		<50 ($>1.4 \times 10^7$)	50-67 (1.4×10^7 - 5×10^5)	67-80 (5×10^5 - 4×10^4)	80-87 (4×10^4 - 1×10^4)	87 (< 1×10^4)
Normal	75	9.6	23.1	35.0	17.2	15.1
	85	14.0	22.5	28.6	15.0	19.9
	95	16.1	27.1	27.6	13.4	15.8
Acid-modified 20 min.	75	6.6	22.0	30.1	20.0	21.3
	85	9.6	24.8	31.4	16.1	18.1
	95	14.9	25.1	26.9	14.8	18.3
Acid-modified 40 min.	75	6.6	22.6	31.0	19.7	20.1
	85	10.5	23.1	31.2	16.5	18.7
	95	17.7	24.6	28.1	14.2	15.4
Acid-modified 60 min.	75	6.3	19.9	30.9	20.2	22.8
	85	11.1	24.5	32.1	16.6	16.7
	95	21.6	22.2	25.1	14.1	17.0

* Numbers in parentheses are estimated molecular weights.

peak는 고분자량으로 구성된 아밀로펙틴 부분을 나타내며, 완만한 곡선 부분은 아밀로오스에 해당하는 것으로 이들의 λ_{max} 는 각각 550~565, 635~645 nm의 값을 나타내었다.

산처리 시간이 길어질수록 아밀로펙틴 부분이 다소 감소하는 반면 아밀로오스의 중간 크기의 분자량에 해당하는 부분이 약간 증가하는 경향을 보였으나, 시료간 큰 차이를 나타내지는 않았다. Pessa 등¹⁰⁾은 0.8M HCl로

40°C에서 1시간 산처리한 경우 대부분의 아밀로펙틴 부분이 작은 분자로 분해되었으나 아밀로오스 함량에는 약간의 변화만 나타날 뿐이었다고 하였다. 0.1M과 0.2M HCl로 가수분해 시킨 경우에는 산처리 4시간 후에도 대부분의 아밀로펙틴이 그대로 남아 있었다고 하였다.

가용성 탄수화물의 겔 크로마토그래피

온도 변화에 따른 가용성 탄수화물의 용출 양상은 Fig. 3과 같고 분자량 분포는 Table 1에 나타내었다. 가열 온도가 증가함에 따라 가용성 탄수화물의 총 용출량이 많아지고 분자량이 큰 분자들의 용출이 증가됨을 알 수 있었다. 산처리 전분의 경우 산처리 시간이 길어질수록 가용성 탄수화물의 용출량이 증가하였고, 75°C에서는 산처리에 의하여 4×10^4 이하의 작은 분자량의 비가 약간 증가하였다. 산처리 60분 전분의 경우 95°C에서 분자량 1.4×10^7 이상의 비율이 다른 전분들에 비하여 크게 나타났다. 이는 산처리 시간이 길어질수록 전분립 내의 결합력이 약해지고 이로 인해 고온가열시 결정성 부분의 붕괴가 쉬워져서 아밀로펙틴의 일부분들과 intermediate amylose의 용출이 증가되기 때문으로 생각된다.

일반적으로 결정성영역은 주로 아밀로펙틴의 가지들이 치밀하게 배열되어 이루어진 것이나 전분에 따라서는 어느 정도의 아밀로오스도 아밀로펙틴과의 결합을 통해 결정구조를 강화해주며 이러한 아밀로오스는 비교적 용출되기 어려운 상태로 존재하고 있을 것으로 여겨진다. 일련의 보고들에 의하면 낮은 온도에서는 입자의 팽윤이 제한되고 특히 작은 분자량의 직쇄상의 아밀로오스가 용출되며 고온에서는 분자량이 크고 분지된 정도가 큰 아밀로오스와 전분립의 붕괴로 인한 일부 아밀로펙틴의 분자들도 용출되는 것으로 알려져 있다.^{15,20)}

전분 겔의 텍스처

가열 온도에 따른 시료 겔들의 견고성과 응집성의 변화 양상은 Fig. 4와 같다. 시료겔의 견고성은 85°C에서 가장 크게 나타났으며, 산처리에 의해 겔의 견고성이 증가하였다. 무처리 전분이나 산처리 20분, 40분 전분의 경우 가열온도 증가에 따른 변화 양상이 비슷하게 나타났으나 산처리 60분 전분의 경우 85°C에서보다 90°C, 95°C에서 견고성이 감소하였다.

산처리에 의한 겔의 견고성의 증가는 전분의 가용성 성분, 특히 가용성 아밀로오스의 용출량이 증가하였기 때문으로 생각되어지며, Orford 등²⁾도 겔 견고성의 초기 속도는 호화과정동안 용출되는 가용성 아밀로오스의 함량과 관계가 있다고 하였다.

산처리 60분 전분의 경우 85°C에서는 가용성 전분의 증가에 의한 견고성의 증가가 가장 크게 나타난 반면 95°C에서는 오히려 견고성이 감소하였는데 이는 팽윤력의 증가와 더불어 전분 입자들이 일부 붕괴되면서 아밀로펙틴의 일부분들과 intermediate amylose의 용출량이 증가하였기 때문이라고 생각된다. Hansen 등³⁾은 전

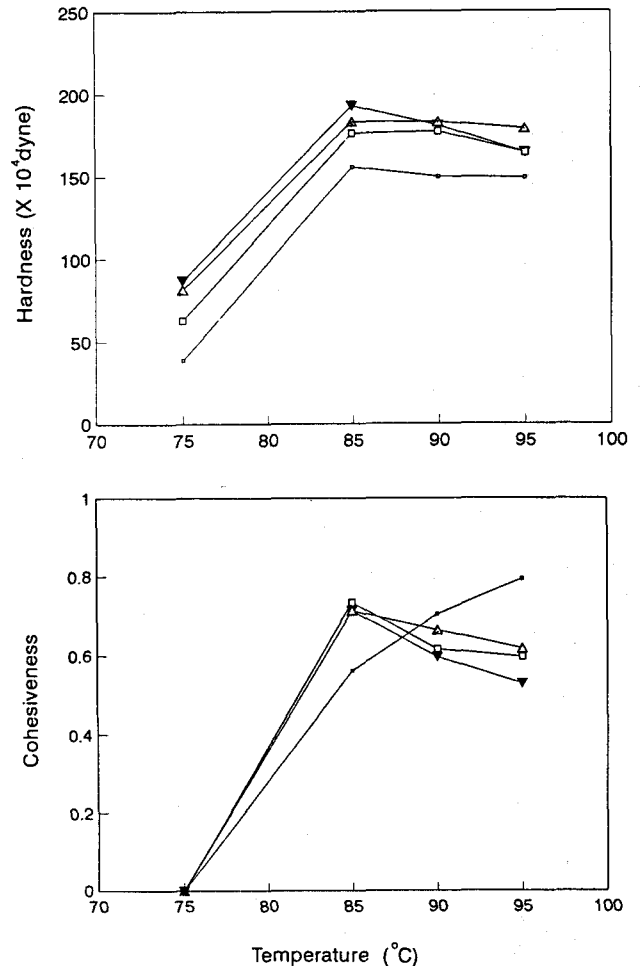


Fig. 4. Effects of heating temperature on hardness and cohesiveness of red bean starch gels. Native, \square - \square ; Acid-modified 20 min, \blacksquare - \blacksquare ; Acid-modified 40 min, \blacktriangle - \blacktriangle ; Acid-modified 60 min, \triangle - \triangle .

분립으로부터 용출되는 아밀로오스와 아밀로펙틴의 양, 전분립의 팽윤력, 그리고 불용성 전분립이 겔 특성에 영향을 미친다고 하였다. Hansen 등에 따르면 이러한 요인들의 회귀 분석 결과 가용성 아밀로오스의 함량과 팽윤력은 겔의 견고성과 탄성을 높여 주는 반면 가용성 아밀로펙틴의 양의 증가는 겔 형성 능력과 탄성을 낮추는 역할을 한다고 보고하였다.

75°C에서 산처리 60분 전분은 무처리 전분의 85°C에서의 값과 비교하여 용해도는 비슷한 값을 보였고 겔 크로마토그래피의 결과는 아밀로펙틴의 혼입이 거의 없는 것으로 보아 비교적 높은 겔 견고성의 결과를 기대할 수 있었으나, 75°C에서는 겔 견고성이 낮을 뿐 아니라 겔이 쉽게 부서지며 응집성도 나타나지 않았다. 이것은 75°C에서 전분립의 팽윤이 충분히 일어나지 않았고 가용성 아밀로오스의 분자량 분포 결과 4×10^4 이하의 작은 분자량의 비가 높게 나타난 결과로 생각된다.

전분의 응집성은 무처리 전분의 경우 온도가 증가함에 따라 계속 증가하는 양상을 보였으나 산처리 전분은 85

℃에서 가장 큰 값을 나타내었고 그 이후에는 응집성이 감소하였다. 따라서 전분의 겔 형성 능력은 가용성 아밀로오스의 함량 뿐 아니라 가용성 아밀로오스와 아밀로펙틴의 비, 아밀로오스의 분자량, 남아있는 전분립들의 deformable filler로서의 작용 등이 함께 영향을 미친다고 생각된다.

참 고 문 헌

- Ring, S. G. (1985) Some studies on starch gelation. *Starch*, **37**, 80-83.
- Orford, P. D., S. G. Ring, V. Carroll, M. J. Miles, and V. J. Morris (1987) The effect of concentration and botanical source on the gelation and retrogradation of starch. *J. Sci. Food Agric.*, **39**, 169-177.
- Hansen, L. M., R. C. Hosney, and J. M. Faubion (1991) Oscillatory rheometry of starch-water systems. - Effect of starch concentration and temperature. *Cereal Chem.*, **68**, 347-351.
- Biliaderis, C. G. and J. Zawistowski (1990) Viscoelastic behavior of aging starch gels. - Effects of concentration, temperature, and starch hydrolysates on network properties. *Cereal Chem.*, **67**, 240-246.
- Kalichevsky, M. T. and S. G. Ring (1987) Incompatibility of amylose and amylopectin in aqueous solution. *Carbohydr. Res.*, **162**, 323-328.
- Leloup, V. M., P. Colonna, and A. Buléon (1991) Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties. *J. Cereal Sci.*, **13**, 1-13.
- Wurzburg, O. B. (1988) Converted starches In *Modified Starches - Properties and Uses*. Wurzburg, O.B. (ed.), CRC Press, pp.17-23.
- Singh, V. and S. Z. Ali (1987) Comparative acid modification of various starches. *Starch*, **39**, 402-405.
- Biliaderis, C. G., D. R. Grant, and J. R. Vose (1982) Structural characterization of legume starches. II. Studies on acid-treated starches. *Cereal Chem.*, **58**, 502-507.
- Pessa, E., T. Suortti, K. Autio, and K. Poutanen (1992) Molecular weight characterization and gelling properties of acid-modified maize starches. *Starch*, **44**, 64-69.
- Yamamoto, K. (1981) Studies on rheological properties of potato starches in the practical application. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **28**, 206-214.
- Schoch, T. J. (1964) Swelling power and solubility of granular starches. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R. L. (ed.), Vol. 4, p.106.
- Dubois, M., K. A. Gilles, J. K. Hamilton, P. A. Robers, and F. Smith (1956) Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal. Chem.*, **28**, 350-356.
- Biliaderis, C. G., D. R. Grant, and J. R. Vose (1979) Molecular weight distribution of legume starches. *Cereal Chem.*, **56**, 475-480.
- Ghiashi, K., R. C. Hosney, and E. Varriano-Martson (1981) Gelatinization of wheat starch. I. Excess-water systems. *Cereal Chem.*, **59**, 81-85.
- 권미라 (1992) 두류 전분의 분자 구조와 겔 특성. 서울대학교 박사 학위 논문.
- Tjahjadi, C. and W. M. Breene(1984) Isolation and characterization of Adzuki bean (*Vigna gularis* cv Takara starch). *J. Food Sci.*, **49**, 558-562.
- Lii, C. Y. and S. M. Chang (1981) Characterization of red bean (*Phaseolus radiatus* var. *Aurea*) starch and its noodle quality. *J. Food Sci.*, **46**, 78-81.
- Wong, R. B. K. and J. Leliever (1985) Comparison of the crystallinities of wheat starches with different swelling capacities. *Starch*, **34**, 159-161.
- Lineback, D. R. (1986) Current concepts of starch structure and its impact on properties. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **33**, 80-88.

Gelling Properties of Acid-Modified Red Bean Starch Gels

Rae-Eon Kim and Seung-Yo Ahn (*Department of Food and Nutrition, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*)

Abstract : Acid-modified starch was prepared by treating a warm aqueous starch suspension with dilute mineral acid(0.2 N HCl, 45°C, 20 min~1 h). The swelling power and solubility of acid-modified red bean starches increased and the changes occurred at lower temperature. According to gel chromatography of starches, the amylose and amylopectin moieties of red bean starches were not affected very much by hydrolysis conditions used. The elution profiles of soluble carbohydrate showed that the larger molecules were leached as the heating temperature increased. Total amounts of soluble carbohydrate were increased by acid-modification. The gel strength of acid-modified starches at each temperature increased, whereas cohesiveness decreased in acid-modified starch gels except at 85°C.

*Corresponding author