

도토리澱粉의 理化學的 性質에 關한 研究

金正玉 · 李萬正

曉星女子大學

(1976年 9月 3日 수리)

Studies on Some Physico-Chemical Properties of the Acorn Starch

by

Jung-Ok, Kim and Mahn-Jung, Lee

Hyosung Women's College, Taegu, Korea

Abstract

The current experiment has been carried out in order to find the chemical and physical properties of three species of the acorn starch. The results of the experiment are as follows.

1. Acorn is made up of 3.5—5.0% of lipid, 7.2—7.7% of protein, 71.6—76.3% of carbohydrate, and 1.9—2.2% of ash.

2. The purifying method of ether treated is better than that of 85% methanol treated for isolating pure starch.

3. Initial gelatinization temperature of the acorn starches ranged from 61—68°C; *Quercus crispula Blume* was the lowest and *Quercus mongolica Fischer* was the highest. On viscosity, *Quercus mongolica Fischer* shows the highest and *Quercus crispula Blume* shows the lowest.

4. It is estimated that the acorn starch lie halfway between those of the potato starch and the corn starch. By drying at 100°C, the crystal structure is destroyed first in the farther part of the lattice distance.

緒 論

世界的인 食糧難의 餘波로 수입 小麥粉의 國產原料에 依한 代替가 크게 問題視되고 있는 요즈음, 救荒植物의 하나인 도토리澱粉의 利用研究 또한 바람직한 일이라 하겠다.

도토리는 우리나라 山野에 약 28種이나 野生하고 있고⁽¹⁾ 그 生産量도 줄잡아 770ton이나 된다고 集計되어 있으며⁽²⁾ 옛날부터 목을 만들어 널리 利用해 왔다. 한편 Italy, Spain 등지에서도 도토리를 빵이나 과자를 만드는데 利用하고 있다 하며⁽³⁾ North American Indian

들은 도토리로 죽을 만들며⁽⁴⁾, 日本에서는 떡을 만들어 利用한다는 報告⁽⁵⁾가 있다.

그러나 도토리에 關한 研究報告는 比較的 적고, Baungras⁽⁶⁾ 및 Goodrum⁽⁷⁾들의 動物飼育에 依한 營養試驗, Beeb들⁽⁸⁾의 도토리 tannin에 對한 研究, Duvendeck⁽⁹⁾의 飼料로서의 營養價, Ofcarcik들의 도토리香氣⁽¹⁰⁾, 物理化學的性質⁽¹¹⁾ 및 여우다람쥐가 선택한 도토리들의 特性⁽¹²⁾ 등 報告가 있고, 우리나라에서는 蔡들⁽¹³⁾의 tannin 分解酵素生成菌株檢索, 金들⁽¹⁴⁾의 도토리蛋白質의 amino酸組成 및 鄭들⁽¹⁵⁾의 도토리 녹말의 利用에 關한 몇몇 報告가 있을 뿐이다. 그러므로 저자들은 도토리澱粉의 理化的性質을 糊化度, 粘度 및 X-ray回折法

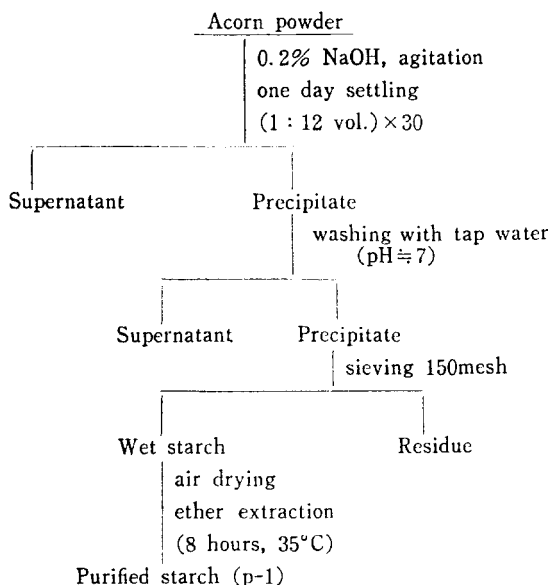


Fig. 1. Purifying method of acorn starch by ether treatment

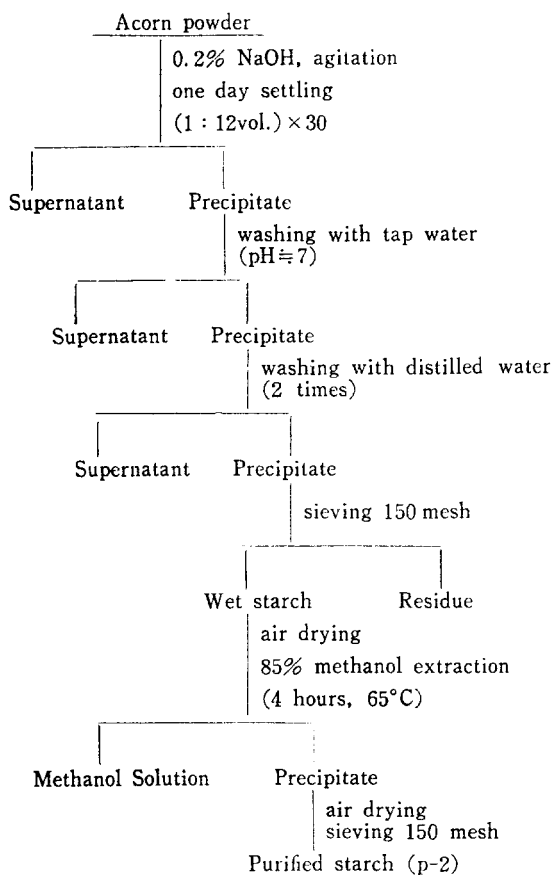


Fig. 2. Purifying method of acorn starch by methanol treatment

등을 통해서 조사하였다.

材料 및 方法

1. 供試材料

1974년 11월 慶北 善山郡 舞乙面 上松里 부근에 野生하고 있는 *Quercus crispula* Blume (Q.C.B로 略함), *Quercus serrata* Thunberg (Q.S.T로 略함) 및 *Quercus mongolica* Fischer (Q.M.F로 略함)의 3種⁽¹⁾을 採取하여 그늘에서 風乾, 막피, 분쇄하여 粗製澱粉(C.S.로 略함)을 얻고, 이것을 다시 Fig. 1, 2와 같이 脫脂 精製하기 爲하여 alkali浸漬^{(16), (17)} 한 다음 두 部分으로 나누어 그 一部는 ether處理⁽¹⁸⁾ (P-1)하고, 나머지는 85% methanol處理⁽¹⁸⁾ (P-2)하여 精製澱粉을 얻어 供試材料로 삼았다.

2. 色 相

C.S, P-1 및 P-2를 각각 Munsell's Color Notation의⁽¹⁹⁾ 明도와 色相에 比較하였다.

3. 一般成分分析

水分, 粗脂肪, 粗纖維, 粗蛋白質, 灰分 및 可溶性無窒素物은 일반 상법에 따랐다. 無機成分중 칼슘과 마그네슘은 原子吸光法⁽²⁰⁾ (島津製 AA-610S)으로, 鐵은 o-phenanthroline法⁽²¹⁾, 磷은 vanado molybdate yellow法⁽²²⁾으로 각각 發色시켜서 Spectrophotometer(島津製, SP UV-200)로서 比色定量하였으며 나트륨과 칼륨은 Flame photometer (英弘精機製, Model N)로서 炎光分析하였다.

4. 糊化度 및 粘度

試料 一定量으로 10% 水溶液을 만들고, 18°C에서 93°C까지 1°C/min로 昇溫시키면서^{(23) (24) (25)} Rion製 Viscotester VT O2型으로 測定하였다.

5. X-ray回折

C.S. P-1 및 P-2를 각각 風乾시킨 것과 100°C에서 濕熱處理한 것을 X-ray diffractometer GX-3R (島津製)를 利用, Cu K α 35kV 15mA, dispersion slit 2.0mm, scattering slit 1.0mm, receiving slit 0.4mm, full scale 1000 cps, GM 1500V, time constant 2 sec, scanning speed 2°/min, chart speed 2cm/min의 조건으로 回折시켰다.

結果 및 考察

1. 色 相

C.S. P-1 및 P-2의 明도와 色相은 Table 1.과 같다.

Table 1. Color of acorn starch

Species	Crude starch		Purified starch	
	JIS notation	Munsell's color names	JIS notation	Munsell's color names
Q.S.T.	10YR7/4	very pale brown	7.5Y7/1	light gray
Q.C.B.	10YR6/4	light yellowish brown	7.5Y6/1	gray
Q.M.F.	7.5YR4/4	dark brown	7.5Y8/1	light gray

곧 C.S.는 7.5YR 4/4~10YR 7/4로서 drak brown~very pale brown인데, P-1, P-2등은 7.5Y6/1~7.5Y 8/1로서 gray~light gray를 띄고 있어, 결국 그 精製 過程에서 tannin 및 기타 有色成分의 溶出로 말미암아 갈색에서 灰白化한 것이라 생각된다.

2. 成分組成

Q.C.B., Q.S.T., Q.M.F등 3種의 도토리 가루 및 澱粉의 각 C.S. 및 P-1 P-2의 化學的 成分組成을 分析한 結果는 각각 Table 2, 3과 같다.

Table 2. Chemical compositions of 3 species of acorn flour

Species	Composition %	Moisture	Crude fat	Crude fiber	Crude protein (N×6.25)	Ash	N-free extract
Q.C.B.	11.6	3.5	3.1	7.7	2.2	74.5	
Q.M.F.	13.7	5.0	3.4	7.3	1.9	71.6	

Species	Composition %	Minerals (mg%)					
		Ca	P	Fe	Mg	Na	K
Q.S.T.		131.9	93.0	5.3	134.7	93.9	867.9
Q.C.B.		139.1	98.0	5.1	117.7	79.4	983.1
Q.M.F.		122.1	131.0	4.9	143.0	66.2	888.5

Table 3. Chemical compositions of purified acorn starches

Species	Composition %	Moisture	Fat	Protein	Ash
P-1 Q.C.B.	7.6	0.6	0.1	0.3	
P-1 Q.M.F.	6.4	0.8	0.1	0.3	
P-2 Q.S.T.	9.6	0.2	0.1	0.2	
P-2 Q.C.B.	8.3	0.2	0.1	0.2	
P-2 Q.M.F.	11.5	0.3	0.1	0.1	

위의 結果는 C.S.를 分析한 Ofcarcik들⁽¹¹⁾, 鄭들⁽¹²⁾ 및 金들⁽¹⁴⁾의 報告와 若干의 差는 인정할 수 있으나, 이것은 도토리의 種, 生育環境, 供試材料의 乾燥된 程度 및 分析法의 差異등에 의한 것으로 생각된다.

그리고 無機質에 있어서도 金들⁽¹⁴⁾의 報告(Ca 110.8~115.6, P 80.2~84.8, Fe 4.8~5.1mg%)와 비슷한 結果를 보여 주었고 그밖의 成分으로는 K>Mg>Na의

차레로 그 含量이 減少되었다.

Table 3은 C.S.를 古澤들⁽¹⁸⁾의 方法에 準하여 精製한 P-1, P-2의 成分含量으로 水分, 脂質, 蛋白質, 및 灰分含量 共히 C.S.에 比해서 현저히 감소되어 있었다. 특히 Schoch⁽²⁶⁾, 竹田들⁽²⁷⁾ 및 古澤들⁽¹⁸⁾은 澱粉은 amylose와 脂質이 나사모양의 複合體(fat-by-hydrolysis)를 構成하고 있어서 그 精製過程에서 脂質의 完全 除去가 매우 어렵다고 하였는데, Table 3에서 P-2가 P-1 보다 脂質含量에서 거의 1/3로 減少되어 있어서, 도토리 澱粉의 脫脂精製는 ether抽出 보다 methanol 熱抽出이 더욱 效率的임을 알수 있겠다. 結局 도토리 澱粉 精製는 P-2 모양으로 NaOH 浸漬, 脫 ion水 洗滌, 85% methanol 熱抽出과 같은 處理가 바람직한 일이라 하겠다.

3. 糊化度, 粘度

糊化度 및 粘度에 있어서 種間差를 살펴 보기 위하여 3種의 P-2를 Viscotester로서 測定한 結果는 Fig. 3과 같다.

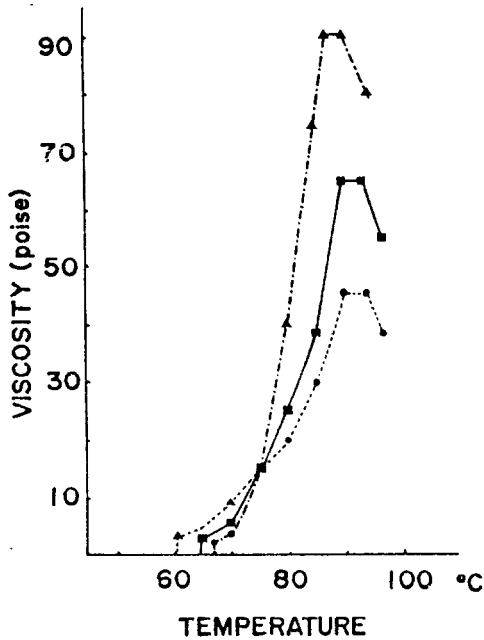


Fig. 3. Gelatinization temperature of acorn starch

糊化度 및 粘度에 있어서 若干의 種間差를 인정할 수 있으며, 곧 糊化開始는 Q.C.B.>Q.S.T.>Q.M.F.의 차례로 빨랐고, 粘度는 Q.M.F.>Q.S.T.>Q.C.B.의 차례로 높았다. 결국 糊化開始가 가장 빠른 것이 가장 낮은 粘度를 가장 늦은 것이 가장 높은 粘度를 보이고 있었다.

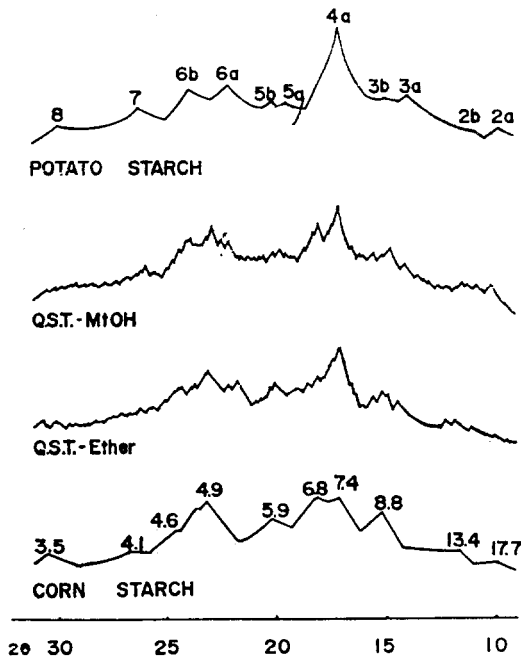


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of acorn starch. Cu K α radiation

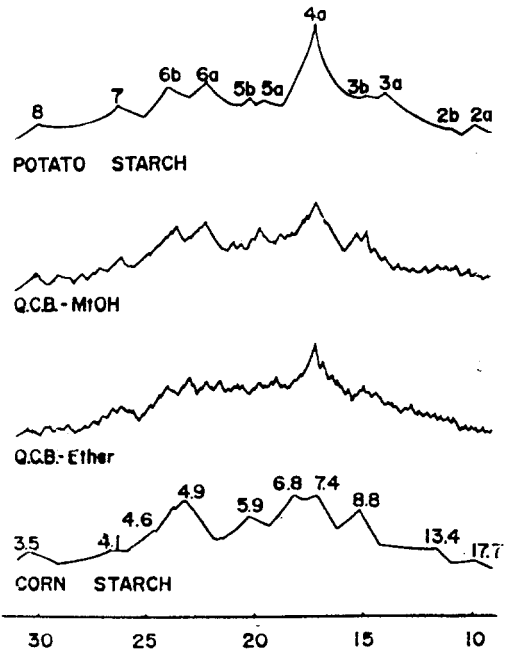


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of acorn starch. Cu K α radiation

4. X-ray回折

P-1, P-2로서 각각 粉末 X-ray回折를 試圖한 結果는 Fig.4~6과 같다.

一般으로 澱粉은 結晶性이 不良한 材質으로⁽²⁸⁾ 回折線의 強度가 센것은 比較的 적었으나 기왕의 文獻들과

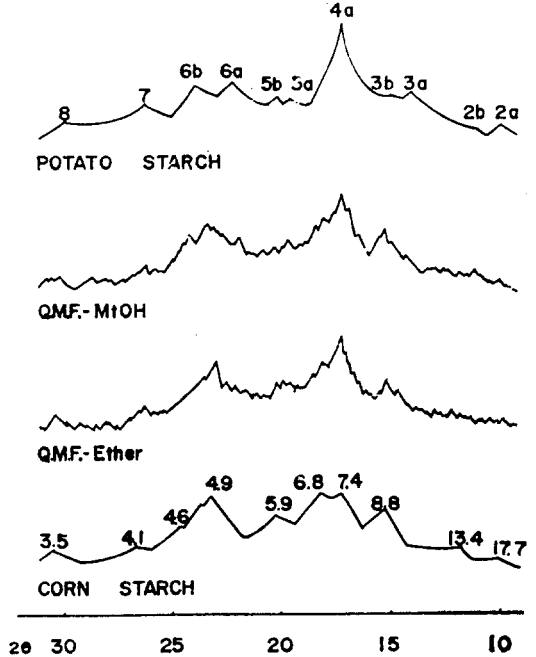
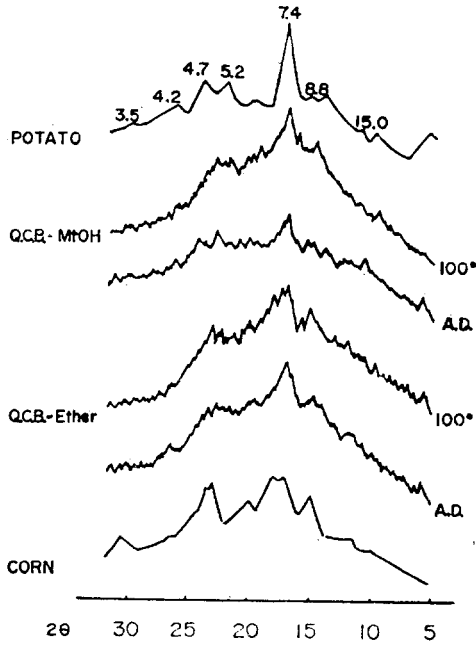


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of acorn starch. Cu K α radiation



7. X-ray diffraction patterns of variously treated acorn starch
 A.D. : air dried sample
 100° : dried sample at 100°C

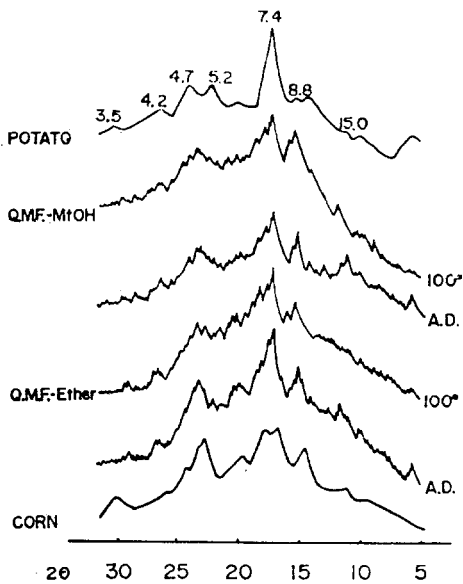


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of variously treated acorn starch
 A.D. : air dried sample
 100° : dried sample at 100°C

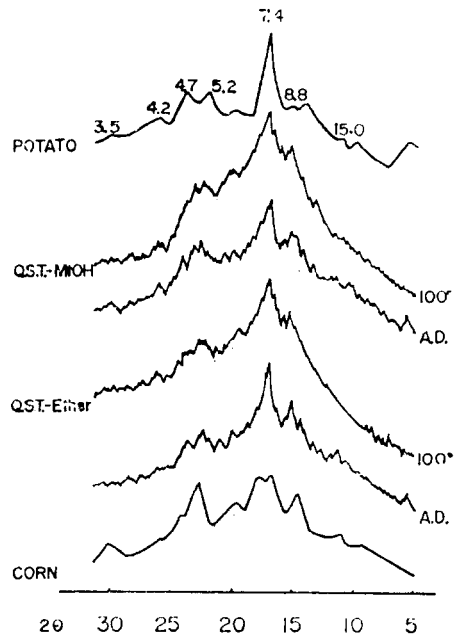


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of variously treated acorn starch
 A.D. : air dried sample
 100° : dried sample at 100°C

(16-18, 29, 30-35) 比較할때 도토리澱粉은 감자나 옥수수의澱粉과 비슷한 傾向을 보이고 있어서 結局 이들 兩澱粉의 混合物 내지 그 中間적인 結晶構造를 가진것으로 推定할 수 있겠다. 또 各 X-ray回折圖에서 도토리 種間差를 살펴보면 若干의 差를 인정할 수 있으나 이것은 二國들⁽²⁵⁾이 生育環境이 다른 곳에서 栽培된 高구마澱粉의 回折圖에서 指摘하고 있듯이, 冷地溫 28°C에서 栽培된것은 옥수수澱粉과 같은 A圖形이고, 18°C에서 栽培된것은 감자澱粉과 같은 B圖形을 이룬다는 報告에 따르면 도토리澱粉의 種間差도 生育環境이 다른 栽培로 생긴 結晶構造의 變化라고 생각할 수 있겠다. 또 精製溶媒에 따른 各回折線의 強度는 若干의 差를 인정할 수 있으나 根本的인 回折線의 位置에는 하등의 差를 인정할 수 없었다.

그리고 P-2를 다시 乾燥方法에 따라 X-ray回折線의 變化를 보면 Fig.7~9와 같다.

精製의 最終過程에서 風乾한 것과 100°C로 濕熱處理한 것의 回折線은 약간 peak의 變化를 인정할 수 있다 곧 風乾한 試料의 5Å에서 15Å까지의 peak는 100°C加熱處理에서 거의 모두 消失되었고 (Q.C.B-ether處理區에서만 一部 殘存), 反面 15Å 및 20Å附近의 回折線이 強化되어 있어서 Hofstee⁽³⁰⁾가 감자澱粉을 高溫濕熱處理한 결과 B圖形에서 A圖形으로 變化한다는 報告와 完全히 일치하는 결과라 하겠다. 따라서 도토리澱粉의 加熱

處理로서 그 結晶의 面間隔이 짧은 쪽이 強化되고, 그 反面 긴쪽은 먼저 파괴되는 것이라 推定할 수 있겠다.

摘 要

3種의 도토리 *Quercus crispula* Blume, *Quercus serrata* Thunberg 및 *Quercus mongolica* Fischer를 供試材料로 하여 그의 理化學的의 性質, 糊化度, 粘度 및 X-ray回折等을 實施한 結果는 다음과 같다.

1. 도토리는 脂肪 3.5~5.0%, 蛋白質 7.2~7.7%, 糖質 71.6~76.3%, 灰分 1.9~2.2%였다.
2. Ether處理보다 85% methanol熱處理가 보다더 純粹한 精製澱粉을 얻을 수 있었다.
3. 도토리 粗製澱粉은 一般으로 褐色이나 精製澱粉은 灰白色을 띄었다.
4. 糊化는 비교적 낮은 溫度 곧 61~68°C이고, 糊化開始는 Q.C.B.>Q.S.T>Q.M.F.의 順으로 빨랐고 粘度는 Q.M.F.>Q.S.T.>Q.C.B.의 차레로 높았다.
5. 도토리澱粉은 그 結晶構造가 감자澱粉과 옥수수澱粉의 中間性質을 띤 것으로 推定된다. 또 高溫濕熱處理로서 面間隔이 긴쪽 부터 먼저 結晶構造가 파괴되었다.

參 考 文 獻

- 1) 林業試驗場編：韓國樹木圖鑑, p.31(1966).
- 2) 산림청발행：임산액포, (1975).
- 3) Fernald, H. and Kinsey, A.: *Edible Wild Plants of Eastern North America*, Academic Press, Cornwall-on-Hudson, New York (1937).
- 4) Hill, A.F.: *Economic Botany*, Mcgraw-HillBook Co., Inc., New York (1937).
- 5) 松山利夫：季刊人類學, トチノミとドングリ(1974)
- 6) Baumgra, P.: *J. Wildlife Management*, 8(4), 296 (1944).
- 7) Goodrum, P.D.: *Acorns in the diet of wildlife*, Southeastern Assn. of Game and Fish Commissioners, 13th annual conference (1959).
- 8) Beebe, C.W., Rogers, J.S. and Hannigan, M.V.: *Leather Chemists Association* (1955).
- 9) Duvendeck, J.P.: *J. Wildlife Management* 26(2), (1962).
- 10) Ofcarcik, R.P. and Burns, E.E.: *Studies of acorn order*, Annual Report Kleberg Research Program in Wildlife Ecology, Texas A&M University (1970).
- 11) Ofcarcik, R.P. and Burns, E.E.: *J. Food Sci.*, 36, 576 (1971).
- 12) Ofcarcik, R.P., Burns, E.E. and Teer, J.G.: *J. The southwestern naturalist*, 17(4), 349 (1973).
- 13) 蔡洙圭, 劉太鍾：韓國食品科學會誌, 5(4), 258 (1973).
- 14) 金昌湜, 辛應泰：産業微生物學會誌, 3(1), 17 (1975).
- 15) 姜登효, 李大중, 최명규：한국농화학회지 18(2), 102 (1975).
- 16) 二國二郎：デンプンハンドブック, 朝倉書店(1961).
- 17) 佐藤靜一：米澱粉に關する研究, 大雅堂(1944).
- 18) 古澤康雄, 小林知枝：榮養と食糧, 15(6), 13 (1963).
- 19) 小山正忠, 竹原秀雄：標準色帖, 日本色彩研究所(1967).
- 20) Allan B. Prince: *Number 9 in the series Agronomy, Absorption Spectrophotometry*, American Society of Agronomy, Inc., Publisher Madison, Wisconsin, U.S.A. (1965).
- 21) Horwitz, W.: *Methods of Analysis-A.O.A.C.-12th Edition*, Association of Official Analytical Chemists PO BOX 540, Benjamin Franklin Station Washington, DC 20044, (1975).
- 22) Snell, F.D. and Snell C.T.: *Colorimetric Methods of Analysis*, Vol.111. D. Van Nostrand Co., Inc. New York (1953).
- 23) 福井俊郎, 二國二郎：日農化誌 38, (4), 222 (1964).
- 24) Lowe, B.: *Experimental Cookery*, John Wiley & Sons, Inc., New York 4th Edition (1955).
- 25) 曾根敏磨：食品の粘調性, 光琳書院(1970).
- 26) Schoch, T.J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 2954 (1942).
- 27) 竹田千重乃, 檜作進：日農化誌, 48(12), 663 (1974).
- 28) 柴田茂久：調理科學, 3(3), 156 (1970).
- 29) 服部共生：私信(1975).
- 30) 檜作進：化學と生物, 12(2), 829 (1974).
- 31) 檜作進, 藤井ミチ子, 二國二郎：日農化誌, 34 (2), 178 (1960).
- 32) 古澤康雄, 宮下詮子：榮養と食糧, 16(6) 48 (1964).
- 33) 具沼圭二：化學と生物, 13(1), 10 (1975).
- 34) Katz, J.R., Van Itallie Tn. B.: *Z. Physik. Chem.* A 150, 90 (1930).
- 35) 二國二郎, 鈴木裕, 森高明：日農化誌, 37(2), 112 (1963).
- 36) Hofstee, J., de Willigen, A.H.: *Foodstuffs, their Plasticity, Fluidity and Consistency* (1953).