

쌀보리와 겉보리 전분의 분자구조적 성질

최준복 · 이신영

강원대학교 발효공학과

Structural Properties of Naked and Covered Barley Starches

Jun-Bok Choi and Shin-Young Lee

Department of Fermentation Engineering, Kangweon National University, Chuncheon

Abstract

The structural properties of covered and naked barley starches and those components were investigated. β -amylosis limit(%) of covered and naked barley starches were 58.6 and 56.3%, respectively and those of their amyloses and amylopectins were 87.0, 77.7, 57.6 and 52.0%, respectively. The ratios of outer chain length (\overline{OCL}) and inner chain length(\overline{ICL}) for amylopectins of covered and naked barley were about 2.2:1 and 2.0:1, respectively. The elution curves by Sephadex G-75 after debranching starches with pullulanase were similar patterns for two starches and yielded two peaks consisting of amylose component($\overline{dp}>55$) and bimodal amylopectin components of $\overline{dp}(35-45)$ and $\overline{dp}(10-20)$ hydrolysates. Also, hydrolysis products by sequential hydrolysis with pullulanase and β -amylase contained 0.03-0.5% non-hydrolyzed peak components of \overline{dp} 55. The elution profiles of β -amylase hydrolysates yielded two peaks consisting of the inner components($\overline{dp}>55$) and the outer chain components of amylopectin($\overline{dp}<10$) regardless of samples. However, the \overline{dp} distributions of $\overline{dp}>55$ hydrolysates exhibited the significant differences due to the varieties.

Key words: structural property, naked and covered barley starches, components of naked and covered barleys

서 론

보리는 쌀 다음 가는 주요 전통 식량의 하나로 전분질의 중요 자원이므로 이를 대상으로 하여 각종의 연구가 널리 수행되어 왔다⁽¹⁻⁹⁾. 그러나 품종간의 차이 및 각종 가공적성의 차이를 이해하는데 기초가 되는 보리전분의 분자 구조적 측면에서의 연구는 매우 미미하다. 보리전분에 대한 분자 구조적 연구는 근래에 와서 Banks⁽¹⁰⁾, Kano⁽¹¹⁾, MacGregor 와 Morgan⁽¹²⁾ 등에 의하여 일부 이루어 졌으나 품종간의 비교특성 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 쌀보리와 겉보리는 맛 및 각종 가공적성의 차이가 심하나⁽¹³⁾ 이에 대한 원인은 분명치 않다. 따라서 품종간의 비교 관점에서의 분자적 연구는 새로운 전분자원의 개발이 절실한 국내 실정에서 그 의의가 클 것이며 전분의 합리적인 이용면에서도 깊이 연구되어야 할 것이

다. 그러므로 본 연구에서는 쌀보리와 겉보리를 시료로 전분 및 이의 성분인 아밀로오스와 아밀로펙틴을 분리하고 이들의 분자 구조적 성질을 비교 조사하였다. 즉, β -amylase 와 pullulanase 를 단독 또는 조합처리하여 gel filtration 한 후 용출곡선의 양상을 검토하였고, 각 분획성분의 중합도(\overline{dp}), 가지당 길이(\overline{CL} , \overline{OCL} 및 \overline{ICL}), β -amylosis limit(%) 등을 조사하였으며 이로 부터 보리전분의 특성과 품종 또는 각종 가공적성 차이를 이해하는 기초자료를 마련하고자 하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용한 재료는 1983년도에 수확한 강원도 홍천산의 겉보리(올보리) 및 전남 광주산의 쌀보리(세도하다가)이며 보리는 도정후 (Model 4 Wiley Mill) 100 mesh 로 분쇄하여 4°C 의 저온실에 보관하면서 실험에 사용하였다. 한편 전분은 알카리 침지법⁽¹⁴⁾ 그리고 아밀로오스와 아밀로펙틴은 Montgomery 의 방법⁽¹⁵⁾으로 각각

Corresponding author: Shin-Young Lee, Department of Fermentation Engineering, Kangweon National University, 192-1 Hyoja-2dong, Chuncheon Kangweon-do, 200-701

분리하여 시료로 하였다.

분석방법

일반성분은 상법⁽¹⁶⁾, 아밀로오스 함량은 요오드 비색법⁽¹⁷⁾에 의하여 정량하였으며 호화 온도는 Wilson 등의 방법⁽¹⁸⁾으로 결정하였다. 고유 점도는 1N KOH 용액에 시료를 0.05~0.3g/dl 농도 범위에서 일정 농도로 분산시킨 후 Cannon-Fenske(No. 25) 점도계로 30°C에서 측정하여 구하였다. 한편 각 시료의 β-amylolysis limit (%)는 Lee 등의 방법⁽¹⁹⁾, 그리고 end group analysis는 Potter 등의 periodate 산화법⁽²⁰⁾으로 각각 구하였다. 또 gel permeation chromatography(GPC)는 Robin 등의 방법⁽²¹⁾에 따라 Sephadex G-75(Sigma, U. S. A.)를 사용하여 5°C의 저온실에서 인산완충액(10 mM, pH 7.0)으로 용출(4ml/hr)하면서 fraction collector(ISCO model Petriever III)에 취한 다음 전당 및 환원당량을 각각 Dubois 들 법⁽²²⁾ 및 Somogy Nelson 법⁽²³⁾으로 정량하여 용출곡선을 작성하였다. 이때 각 분획성분의 중합도(\overline{dp})는 Lii와 Lineback의 방법⁽²⁴⁾에 따라 구하였고, void volume은 blue dextran 2000을 사용하여 결정하였다.

결과 및 고찰

두 전분 시료의 일반성분, 아밀로오스 함량 및 호화온도는 Table 1과 같다. 일반 성분은 쌀보리전분이 겉보리전분 보다 다소 높았으나 보고된 일반적인 값 범위이었다. 또 아밀로오스 함량은 겉보리전분 그리고 호화온도는 쌀보리전분이 각각 높았으나 다른 연구자들의 보고^(25,26) 사실과 잘 일치하였다.

Table 1. Physico-chemical properties of barley starches

| | Covered barley | Naked barley, % |
|---------------------------------|----------------|-----------------|
| Moisture | 11.20 | 13.22 |
| Ash | 0.05 | 0.09 |
| Lipid | 0.02 | 0.12 |
| Protein ^{a)} | 0.07 | 0.16 |
| Amylose contents | 28.5 | 23.0 |
| Gleatinization temperature (°C) | 57 | 63 |

a) (N×6.25)

겉보리와 쌀보리전분 및 이들의 아밀로오스와 아밀로펙틴에 대한 분자구조적 성질을 구한 결과는 Table 2와 같다. 겉보리 및 쌀보리전분의 β-amylase 분해 한도는 각각 58.6% 및 56.3%로 거의 비슷하였으나 일반적인 전분의 β-amylase 분해한도값(62-64%) 보다는 다소 낮았다⁽¹⁰⁾. 그러나 두 시료 아밀로펙틴의 β-amylase 분해한도값은 56~58%로 다른 전분과도 거의 비슷한 값 범위이었다^(10,11). 한편, 아밀로오스의 β-amylase 분해한도값은 겉보리와 쌀보리에 대해 각각 87.0 및 77.7%로 시료 차이를 보였으나 역시 낮은 값 범위이었다⁽¹⁰⁾. 이와 같은 β-amylase에 의한 아밀로오스의 불완전한 가수분해는 부분적인 분지구조를 갖는 아밀로오스를 포함한 불균일 물질의 존재에 기인함이 보고⁽¹⁰⁾되었으나 아직 분명하지 않다. 또, β-amylase 분해한도 값은 직선구조의 정도에 비례하므로 겉보리의 아밀로오스가 쌀보리 보다 높은 β-amylase 분해한도값을 나타낸 것은 Table 1에서 살펴본 바와 같이 겉보리의 아밀로오스 함량이 높은 것에 기인하는 것으로 생각된다. 평균 단위쇄길이(\overline{CL})

Table 2. Properties of starches, amyloses and amylopectins from covered and naked barley

| Source of starch | Starch | Amylose | | | Amylopectin | | | | |
|------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|
| | β-amylolysis limit (%) | β-amylolysis limit (%) | $\overline{dp}\eta^a$ | Unit chain length \overline{CL} | β-amylolysis limit (%) | $\overline{dp}\eta^b$ | Unit chain length \overline{CL}^c | \overline{OCL}^d | \overline{ICL}^e |
| Covered barley | 58.6 | 87.0 | 1568 | 440 | 57.6 | 1584 | 26.0 | 17.0 | 7.8 |
| Naked barley | 56.3 | 77.7 | - | 514 | 52.0 | - | 24.0 | 15.8 | 7.8 |

a) Intrinsic viscosity value × 7.4 = average degree of polymerization($\overline{dp}\eta$)⁽³⁵⁾

b) Intrinsic viscosity value × 12 = average degree of polymerization($\overline{dp}\eta$)⁽³⁵⁾

c) \overline{CL} = average unit chain length.

d) \overline{OCL} = average outer chain length.

e) \overline{ICL} = average inner chain length.

는 겉보리 및 쌀보리의 아밀로오스에서 각각 440 및 514의 포도당 단위로 두류전분⁽²⁷⁾ 보다는 낮았으나 밀전분⁽²⁷⁾과는 비슷하였고 쌀전분⁽²⁸⁾ 보다는 높았다. 또 겉보리 및 쌀보리의 아밀로펙틴 \overline{CL} 값은 24~26으로 시료 차이 없이 다른 전분과 비슷하였으며^(27,28,29) 보리전분에 대한 Manners와 Matheson⁽³⁰⁾의 보고와도 일치하는 값이었다. 한편 겉보리와 쌀보리 아밀로펙틴의 외부 단위쇄 길이 \overline{OCL} 과 내부 단위쇄길이 \overline{ICL} 비는 각각 2.2 : 1 및 2 : 1로 밀, 감자, 찰옥수수, 찰사탕수수 등의 1.5~2.6 : 1 범위값이었으며⁽³¹⁾ 두 시료 모두 서로 유사한 Whelan 구조^(31,32)에 가까운 것으로 생각되었다. 겉보리의 아밀로오스 및 아밀로펙틴의 \overline{dp} 값은 각각 1568 및 1584의 포도당 단위로 쌀전분⁽²⁸⁾ 보다는 높았으며 감자전분⁽²⁴⁾과는 비슷하였다.

겉보리와 쌀보리 전분을 pullulanase로 처리하여 debranching 한 후의 Sephadex G-75에 의한 용출분포는 Fig. 1과 같다. 두 시료 모두 서로 비슷한 3개의 주요 peak 즉 void volume 부근(peak I) 및 \overline{dp}

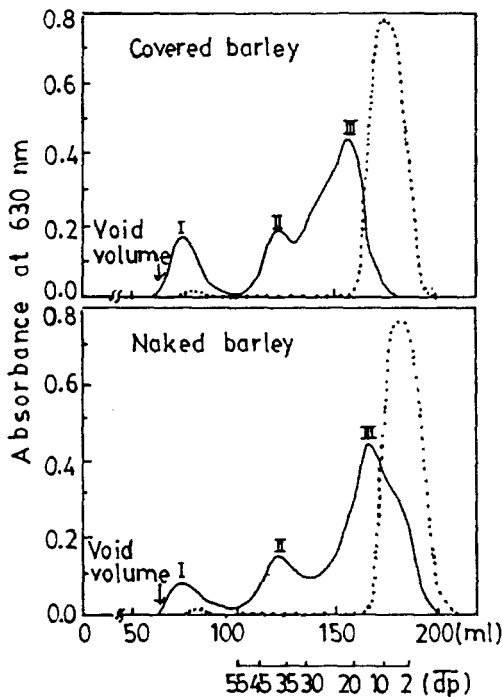


Fig. 1. Elution patterns on a column of Sephadex G-75 of covered and naked barley starches.

—: Debranched.

.....: Debranched and hydrolyzed with β -amylase.

35~45(peak II)와 \overline{dp} 10~20(peak III)의 bimodal peak를 나타내었다. 이러한 bimodal peak 특성은 감자, 옥수수 및 밀전분⁽³¹⁾에서 보고되었으며 쌀전분⁽²⁸⁾에서도 관찰되었다. 각 peak에서의 다당류의 양은 Table 3과 같으며 여기서 볼 수 있는 바와 같이 β -amylase 분해 한도(%)는 98.5~99.7%로 거의 100%에 가까우므로 전분이 거의 debranching 되었음을 알 수 있다. peak I은 대부분 void volume 부근에서 용출되었으며 $\overline{dp} > 55$ 로 아밀로오스 성분으로 확인되었고, peak II와 peak III은 debranching 후의 아밀로펙틴 성분이었다. Robin 들⁽²¹⁾은 $\overline{dp} \approx 15-20$ 및 $\overline{dp} \approx 45$ 를 구성하는 chain 들(각각 A chain과 B chain)의 bimodal 분포는 아밀로펙틴 분자구조의 모델 기초가 된다고 보고하였다. 이를 기초로 peak III(A-chain)와 peak II(B-chain)의 비를 구한 결과 두 시료 모두 약 2.6 내외로 앞에서 살펴본 \overline{OCL} 과 \overline{ICL} 바 값과 비슷하였다. 한편, 역시 Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이 pullulanase로 debranching 함과 동시에 β -amylase로 처리한 경우의 용출분포에서는 높은 \overline{dp} 값을 갖는 peak I 성분이 강력히 가수분해되었고, peak II 성분 역시 완전히 가수분해되어 \overline{dp} 2-10의 성분 분획만 존재함을 보였다. peak I 성분중 일부 가수분해 되지 않는 성분의 양은 겉보리 및 쌀보리 전분에서 각각 1.5 및 0.3%(Table 3)이었다. 이들 성분의 존재는 Hood 들⁽³³⁾에 의하면 아밀로오스가 일부 branched intermediate fraction을 포함하여 존재할 때 또는 debranching 되지 않은 아밀로펙틴이 존재할 때 나타나며 Suzuki 들⁽³⁴⁾에 의하면 선형의 phosphory-

Table 3. Characteristics of pullulanase-debranched and β -amylase-hydrolyzed barley starches

| | Percent | |
|--|----------------|--------------|
| | Covered barley | Naked barley |
| <i>Pullulanase-debranched</i> | | |
| Degree of polymerization > 55 | 17.3 | 9.8 |
| 45-35 | 21.1 | 23.2 |
| 20-10 | 61.6 | 67.0 |
| <i>Debranched and hydrolyzed with β-amylase</i> | | |
| β -amylolysis limit (%) | 98.5 | 99.7 |
| Degree of polymerization > 55 | 1.5 | 0.3 |
| <i>β-Amylase hydrolyzed</i> | | |
| Degree of polymerization > 55 | 43.5 | 29.5 |
| > 10 | 56.5 | 55.4 |

lated molecule로 구성된 성분 존재에 기인한다고 하였으나 아직 확실하지 않다. 한편 겉보리와 쌀보리전분을 β -amylase로 처리하여 가수분해한 후의 Sephadex G-75에 의한 용출분포는 각각 Fig. 2와 같다. 겉보리전분(Fig. 2의 상)은 2개의 주요 peak 즉 void volume 부근(peak I)과 \overline{dp} 10 이하(peak II)에서 각각 peak를 나타내었고 쌀보리전분(Fig. 2의 하)의 경우도 이와 비슷한 용출곡선을 보였다. peak II 분획성분은 \overline{dp} 10 이하로 이의 양은 겉보리와 쌀보리전분에서 각각 56.5 및 55.4%였으며(Table 3) 이 값은 효소처리 전의 겉보리와 쌀보리전분의 β -amylase 분해한도값(Table 2)과 잘 일치하였다. 따라서 peak II 분획성분은 주로 β -amylase에 의해 가수분해된 아밀로오스 또는 아밀로펙틴의 outer chain 성분들의 가수분해물인 것으로 생각된다. 한편 peak I 성분은 \overline{dp} 값이 55 이상이며 β -amylase 분해한도값도 매우 낮았으므로(Table 3) 이는 주로 β -amylase에 의하여 분해되지 않은 아밀로펙틴의 inner chain 성분, 즉, β -limit dextrin인 것으로 생각된다. 또 겉보리와 쌀보리전분의 두 peak 분획비는 거의 비슷하고 시료 차이를 보이지 않았으나 쌀보리전분의 peak I 성분은 \overline{dp} 값 범위가 매우 광범위한 분포를 보였다. 따라서 peak I 성분중 \overline{dp} 55 이상의 성분량만을 살펴보면 역시 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 겉보리에서 43.5%, 쌀보리에서 29.5%로 β -amylase 분

해물의 분자량 분포에서 현저한 시료차를 보임을 알 수 있었다.

요 약

겉보리와 쌀보리의 전분 및 이들의 구성성분인 아밀로오스와 아밀로펙틴의 분자 구조적 성질을 비교 검토하였다. 쌀보리의 전분 및 아밀로오스와 아밀로펙틴의 β -amylosis limit(%)는 각각 56.3, 87 및 52% 이었고, 겉보리는 58.6, 77.7 및 57.6% 이었다. 쌀보리 아밀로펙틴의 outer chain length(\overline{OCL})과 inner chain length(\overline{ICL})을 각각 15.8 및 7.8 이었고 겉보리는 각각 17.0 및 7.8 이었고, 두 chain 길이의 비는 각각 약 2.1:1 및 2.0:1 이었다. 두 시료 전분 모두 pullulanase로 debranching 한 후의 Sephadex G-75에 의한 용출곡선의 양상은 \overline{dp} 55 이상의 아밀로오스 성분을 나타내는 분획과 아밀로펙틴 성분으로 볼 수 있는 \overline{dp} 35-45 및 \overline{dp} 10-20의 bimodal 분포를 갖는 분획 특징을 나타내었다. 또 debranching 과 동시에 β -amylase로 처리한 경우는 가수분해 되지 않는 \overline{dp} 55 이상의 분획성분이 0.3~1.5% 존재하였다. 아울러 β -amylase로만 가수분해한 경우도 시료차이 없이 \overline{dp} 55 이상의 β -limit dextrin 성분과 \overline{dp} 10 이하의 과당성분으로 분획되는 비슷한 분획양상을 보였으나 분획성분의 분자량 분포 사이에는 현저한 시료 차이를 나타내었다.

문 헌

1. 최홍식 : 식품으로서의 보리의 가공특성 및 이용, *식품과학*, 12, 51(1979)
2. 김형수 : 우리나라의 복합분 연구, *식품과학*, 14, 4(1981)
3. Mok, C.K., Lee, H.Y., Nam, Y.J. and Min, B.Y. : A kinetic study on the hydration process of barley kerneks with various polishing yields, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 15, 136(1983)
4. Kim, O.M., Kim, K. and Kim, S.K. : Compassion of some properties of naked barley starches, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 17, 33(1985)
5. Lee, S.Y., Choi, J.B., and Chun, B.I. : Rheological studies on barley starch-water systems, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 17, 131(1985)
6. Mok, C.K., Lee, S.H., Nam, Y.J. and Min, B.Y. : Kinetic study on the gelatinization of barley starch,

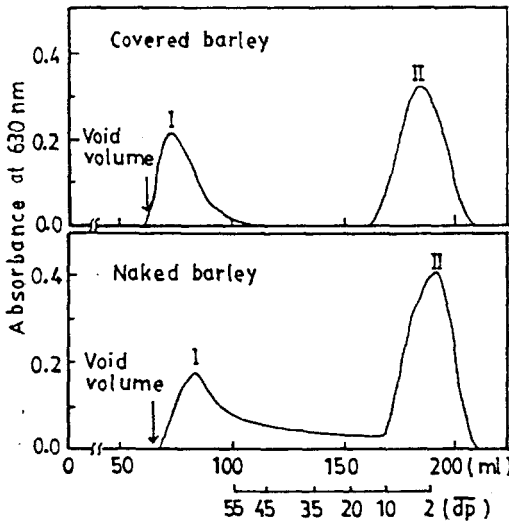


Fig. 2. Elution pattern on a column of Sephadex G-75 of covered and naked barley starches after hydrolysis with β -amylase.

- Korean J. Food Sci. Technol.*, 17, 409(1985)
7. Park, Y.K., Kim, K., Lho, I.H. and Kim, S.K. : Cold gelatinization of naked barley starches, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 18, 192(1986)
 8. Lee, S.Y., Kim, K.J. and Lee, S.K. : Mechanical properties of barley starch gels, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 18, 215(1986)
 9. Park, Y.K., Lho, I.H., Kim, S.K. and Lee, S.Y. : Rheological properties of naked barley starches, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 18, 278(1986)
 10. Banks, W., Greenwood, C.T. and Muir, D.D. : Studies on starches of high amylose content, *Stärke*, 26, 289(1974)
 11. Kano, Y. : Structural comparisons of the starch from barley and malt by the gel chromatographic method, *Bull. Brew. Sci.*, 23, 9(1977)
 12. MacGregor, A.W. and Morgan, J.E. : Structure of amylopectins isolated from large and small granules of normal and waxy barley, *Cereal Chem.*, 61, 222(1984)
 13. Cheigh, H.S., Snyder, H.E. and Kwon, T.W. : Rheological and milling characteristics of naked and covered barley varieties, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 7, 85(1975)
 14. Yamamoto, K., Sawada, S. and Onogaki, T. : Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions, *Denpun Kagaku*, 20, 99(1973)
 15. Montgomery, E.M. and Senti, F.R. : Separation of amylose from amylose of starch by an extraction-sedimentation procedure, *Journal of Polymer Science*, 28, 1(1958)
 16. Association of Official Analytical Chemists: Official Methods of Analysis, 13th Ed.(1980)
 17. Gilbert, G.A. and Spragg, S.P. : Iodimetric determination of amylose, *Physical Analysis*, 4, 168(1963)
 18. Wilson, L.A., Birmingham, V.A., Moon, D.D. and Synder, H.E. : Isolation and characterization of starch from mature soybeans, *Cereal Chem.*, 55, 661(1978)
 19. Lee, E.Y.C. and Whelan, W.J. : Enzymic methods for the microdetermination of glucose, *J. Biol. Chem.*, 153, 375(1944)
 20. Potter, A.L. and Hassid, W.Z. : End group determination of amylose and amylopectin by periodate oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3488(1948)
 21. Robin, J.P., Mercier, C., Charbonniere, R. and Guilbot, A. : Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies in soluble residues from prolonged acid treatment of potato starch, *Cereal Chem.*, 51, 389(1974)
 22. Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Robers, P.A. and Smith, F. : A colorimetric method for the determination of sugars and related substances, *Anal. Chem.*, 350(1956)
 23. Nelson, N. : A photometric adaptation of Somogyi method for the determination of glucose, *J. Biol. Chem.*, 153, 375(1944)
 24. Lii, C.Y. and Lineback, D.R. : Characterization and comparison of cereal starches, *Cereal Chem.*, 54, 138(1977)
 25. Kim, Y.H. and Kim, H.S. : Studies on the properties of barley and naked barley starch, Part I., *Korean J. Food Sci. Technol.*, 6, 30(1974)
 26. Kim, Y.H. and Kim, H.S. : Studies on the properties of barley and naked barley starch, Part II, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 8, 42(1976)
 27. EL Tinay, A.H., EL Hardolou, S.B. and Nour, A.M. : Comparative study of three legume starches, *J. Fd. Technol.*, 18, 1(1983)
 28. Cho, H.Y., Lee, S.Y., Yang, R. and Pyun, Y.R. : Structural properties of rice starch and its components, *Korean J. Food Sci. Technol.*, 19, 371(1987)
 29. Loos, P.J., Hood, L.F. and Graham, H.D. : Isolation and characterization of starch from bread fruit, *Cereal Chem.*, 58, 282(1981)
 30. Manners, D.J. and Matheson, N.K. : The fine structure of amylopectin, *Carbohydr. Res.*, 90, 99(1981)
 31. Marshall, T.J. and Whelan, W.J. : Multiple branching in glycogen and amylopectin, *Arch. Biochem. Biophys.*, 161, 234(1974)
 32. Greenwood, C.T. : In "Advances in Cereal Science and Technology", Vol. 1. ed. by Y. Pomeranz, p.119, AACC., St. PAUL(1976)
 33. Hood, L.F. and Mercier, C. : Molecular structure of unmodified and chemically modified manioc

- starches, *Chrbohydr. Res.*, 61, 53(1978)
34. Suzuki, A., Hizukuri, S. and Takeda, Y. :
Physicochemical studies of kuzu starch, *Cereal
Chem.*, 58, 286(1981)
35. Greenwood, C.T. : In "*Method in Carbohydrate
Chemistry*"; ed by R.L. Whistler, Vol. 4, p.179,
Academic Press, New York(1964)
-
- (1988년 8월 19일 접수)