

거두와 적두전분의 이화학적 특성 및 Gel 특성에 관한 연구

채 선 희 · 손 경 희

연세대학교 생활과학대학 식품영양학과

A Comparison Study on Physicochemical Properties of Two Small Red Bean (Black and Red) Starches and Gels

Seon Hee Chae and Kyung Hee Sohn

Dept. of Food and Yonsei Univ.

Abstract

This study has been carried out in order to investigate the physicochemical properties of two small red bean starches. Some of rheological properties of the starch gels were also studied by experiments of various starch concentrations.

Water binding capacity of black bean starch was 172.3% and that of red bean starch was 199.0%. Black bean starch had lower swelling power than red bean starch, but the solubility of the black bean starch was higher.

When the temperature increased from 60°C to 70°C, the transmittance of two starches rapidly increased. The gelatinized temperature in DSC for black bean was 66.2°C and that for red bean was 66.0°C.

Black bean and red bean starches had the blue values of 0.55 and 0.56 and the alkali numbers of 4.40 and 4.13. The molecular weight of amylose was 40,000 and 33,611.

The amylose contents of two starches were same at 52%. Brabender Amylographs of two small red bean starch pastes showed C pattern, which is stable. The results of compression test pointed out that TPA parameters varied with the change of storage time, and black bean starch gels had the higher TPA value.

The retrogradation study by glucoamylase digestion method revealed that red bean starch gels were more easily retrogradated than black bean.

X-ray diffraction patterns of two small red bean starches were A pattern, and diffraction peaks disappeared with gelatinization of starches.

서 론

자연계에 널리 분포하고 있는 전분은 그 급원과 함량 및 특성이 다양하다. 전분은 식품에 함유된 성분 및 제 품으로서 이용될때 중요한 열량원일뿐 아니라 조리 및 가공시에 식품내에서 thickener, stabilizer, gelling agent, emulsifier등으로 널리 이용된다. 이와 같은 식품학적인 기능성들은 전분입자의 구조적 특성에 따라 다르게 나타난다¹⁾. 즉 전분을 구성하고있는 amylose와 amylopectin의 함량비율과 각각의 분자량 및 분자구조의 차이 또는 배열상태에 따라서 전분의 결정성, 용해성, 팽윤성 및 호화양상과 호화전분의 유동학적 특성이 다르고 형성되는 gel의 특성에도 차이가 있어서²⁾ 전분의 내부구조와 그에 따른 전분의 이화학적 특성에 관한 연구가 다양하게 시도되어 왔다.

팥(*Phaseolus radiatus*)은 우리나라의 중요한 두류중의 하나로, AD 6세기경 우리나라에서 벼농사가 시작된 이후 대두, 녹두등과 함께 경작되어 왔으며³⁾ 팥밥, 팥시루편, 거피팥시루편, 팥경단등에 꾸준히 사용되어 오고 있으며 다른 두류에 비하여 전분질의 함량이 높다. 팥 전분에 관한 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이나 최근에 노⁴⁾등이 팥전분의 이화학적인 성질 및 묵으로서의 이용방안을 연구한 바 있다. 본 연구에서는 거두와 적두에서 전분을 분리하여 각각의 이화학적 특성을 밝히고 전분 paste와 전분 gel의 특성을 비교 연구함으로써 팥 전분의 특성을 규명하고자 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 시료의 조제

1987년에 수확한 강원도 영월산의 거두와 충청남도 서산산의 적두를 거피하고 flour를 제조한뒤 alkali 침지법⁵⁾으로 전분을 분리했다.

2. 이화학적 특성

1) 일반 성분 분석

시료전분의 수분, 조지방, 조회분등의 일반성분은 AOAC법⁶⁾에 따라 분석하였고 조단백질은 KJELTEC AUTO 1030 Analyzer에 의해서 정량했다.

2) 물 결합 능력 (Water Binding Capacity)

S.K. Sathe⁷⁾와 Medcalf⁸⁾의 방법에 의해 측정했다.

3) 팽윤력 및 용해도

Leach⁹⁾의 방법과 조¹⁰⁾가 행한 연구방법을 수정하여 행하였다.

4) 호화온도

시료전분의 호화온도를 측정하기 위하여 Wilson⁵⁾, 김¹¹⁾등의 방법을 수정하여 광투과도로서 측정 비교하였으며 또한 Differential Scanning Calorimeter (D.S.C)를 이용하여 호화온도를 측정하였다.

5) Amylose와 Amylopectin의 분획

Greenwood¹²⁾의 방법과 Schoch¹³⁾의 butanol 개량법에 따라 각각의 전분으로부터 Amylose와 Amylopectin을 분리했다.

6) Blue Value와 Amylose 함량 측정

Gilbert와 Spragg¹⁴⁾의 방법에 의해 Blue Value를 측정하였으며 요오드 비색법에 의해서 시료전분내의 Amylose함량을 정량하였다.

7) Alkali수와 과요오드산가

Schoch¹⁵⁾의 방법에 의해 Alkali수를 측정하였으며 과요오드산가는 Shasha¹⁶⁾등의 방법으로 측정했다.

3. 전분 Gel의 특성

1) Amylograph에 의한 점도양상 측정

Medcalf와 Gilles⁸⁾의 방법에 따라 Brabender Amylograph를 이용하여 시료전분의 호화양상 및 점도를 관찰했다.

2) Texture Profile Analysis

시료전분의 8% (w/v) 전분 현탁액을 호화시킨 뒤 직경 20 mm, 높이 30 mm의 용기에 성형시킨 뒤 저장하지 않은 것과 15°C에서 24시간, 48시간 저장한 것을 시료로 Instron Universal Testing machine을 사용하여 two bite texture test를 실시하여 TPA곡선을 얻어서 그로부터 파쇄성, 견고성, 응집성, 탄력성, 씹힘성, 껌성등의 특성치를 산출하여 SPSSX를 이용하여 분산분석 및 상관관계 분석을 행하였다.

3) 현미경 관찰

광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 시료전분 입자를 관찰하였으며 주사 전자현미경에서 시료전분 gel의 내부 구조를 관찰하였다.

4) 노화도 측정¹⁷⁾

거두와 적두전분의 8% (w/v) 현탁액을 완전 호화시켜서 상온에서 20분 4°C에서 각각 24, 48, 72, 96시간 저장한 gel을 glucoamylase로 소화시켰을 때 생성된 glucose 함량을 Somogy-Nelson법에 의해 측정하여 호화도와 노화도를 계산했다.

3. X선 회절도

X-ray diffractor를 이용하여 거두 및 적두전분과 상온에서 2시간, 4°C에서 48시간 저장한 전분 gel의 회절도를 얻어 전분의 결정성과 호화 및 노화과정의 결정성의 변화를 관찰했다.

III. 결과 및 고찰

1. 전분의 이화학적 특성

1) 일반성분 분석

본 실험에서 사용한 거두와 적두전분의 일반 성분을 분석한 결과는 Table 1과 같다.

거두전분의 조단백, 조지방 함량은 적두전분에 비해 다소 높은 값을 나타내었으며 조지방은 적두에서 약간 높았다.

2) 물 결합 능력

시료전분의 물 결합 능력은 거두전분이 172.3%, 적두전분이 199.0%로 적두전분에서 다소 높게 나타났다. 노⁴⁾는 팥전분의 물 결합 능력을 284.8로 보고하였고 Naivikul¹⁸⁾은 두류전분의 물 결합 능력이 80.0~95.0%로, 윤¹⁹⁾은 동부와 녹두전분의 물 결합 능력을 각각 183.6, 184.2%로 보고했는데, 전분의 물 결합 능력은

Table 1. Proximate composition of two small red bean starches

Sample	moisture content(%)	crude lipid(%)	crude protein(%)	crude ash(%)
small red-bean, black	15.2700	0.2000	0.2635	0.1800
small red-bean, red	14.6000	0.2800	0.1850	0.1400

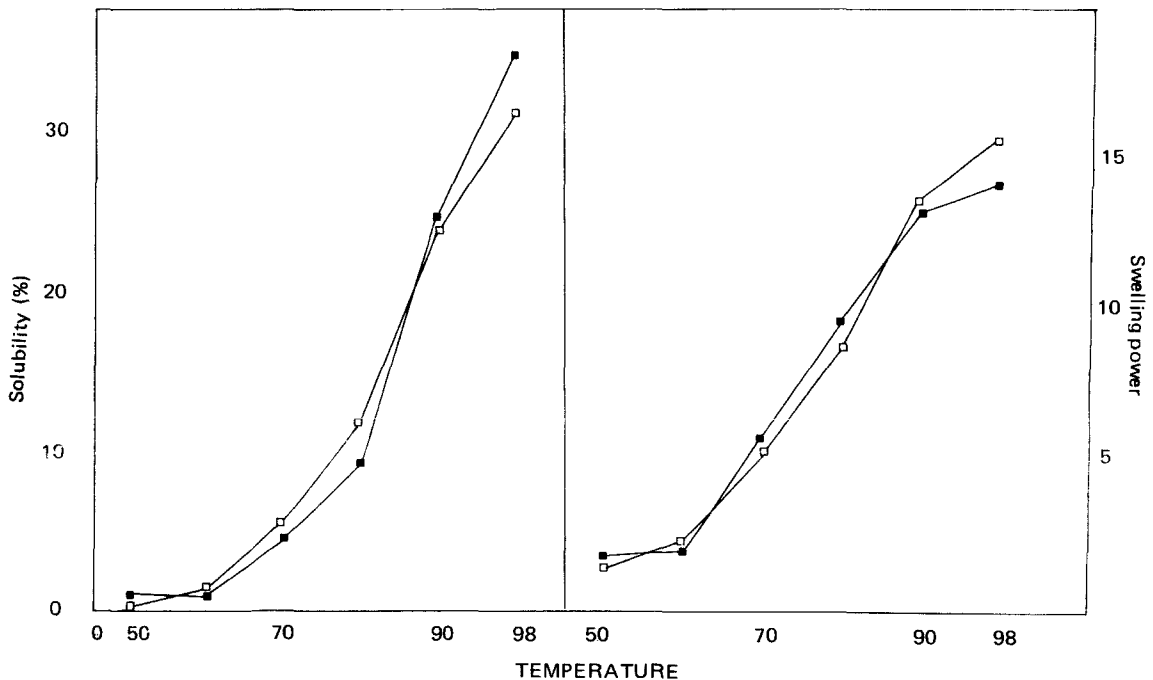


Fig. 1. Solubility and Swelling power of two small red bean starches. (black (■), red (□))

측정방법에 따라 많은 차이가 있으며 본 실험에서 사용한 원심분리 방법은 입자의 팽윤으로 인해 실제값보다 더 많은 값을 나타낼 수 있다고 했다⁵⁾.

3) 팽윤력 및 용해도

50°C~98°C 사이에서 10°C 간격으로 시료전분의 팽윤도와 용해도를 측정된 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 두가지 시료전분의 팽윤도는 비슷한 양상을 나타내고 있는데 60°C까지는 큰 변화를 보이지 않고 60°C부터 증가하여 90°C까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 다소 완만하게 증가하는 양상을 보이고 있다. 80°C까지는 적두전분의 팽윤도가 높은 것으로 보아 적두전분내의 결합력이 거두전분에 비해 다소 약한것으로 보이며 90°C 이상에서 거두전분보다 낮아진것은 적두전분의 노화가 빠르게 진행되었기 때문으로 여겨진다.

온도에 따른 용해도의 변화는 팽윤도와 비슷한 양상을 나타내는데 용해도는 거두전분이 높은 경향을 나타내었다.

팽윤도와 용해도의 관계는 Fig. 2와 같이 나타났는데 동일한 팽윤정도에서 적두전분의 용해도가 크게 나타난 것으로 보아 적두전분이 입자내의 결합력은 약하나 입자

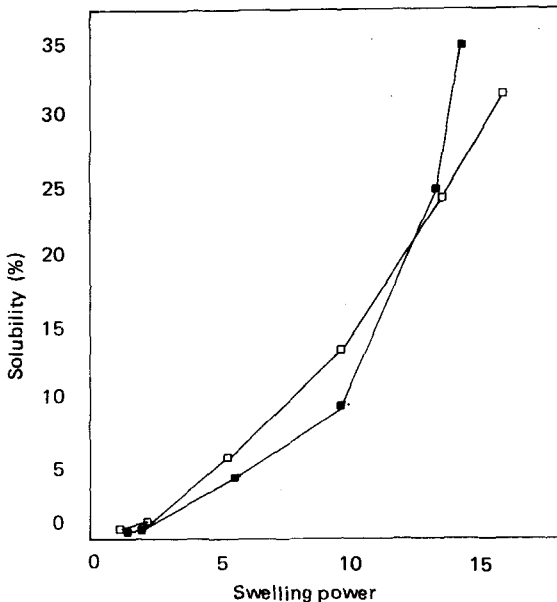


Fig. 2. Relationship between swelling power and solubility of two small red bean starches. (black (■), red (□))

내부의 전분물질을 고정하는 능력이 크다고 여겨진다.

4) 호화온도

광투과도 측정 결과 두 시료전분 모두 60°C까지는 완만한 변화를 보이다가 60°C에서 70°C 사이에서 가장 큰 증가를 보여서 이 부근에서 호화가 일어남을 알 수 있었다. DSC에서 거두와 적두전분의 호화 개시온도는 각각 66.2°C와 66.0°C였다. DSC에 의한 거두와 적두전분의 호화양상을 Fig. 3에 나타냈다. 시료전분 모두 60°C~100°C 사이에서 두개의 peak를 나타내는 비슷한 양상을 보이고 있으며 전분구조상의 약간의 차이를 나타냈다. 즉 전분내의 비정형부분과 결정형의 비율이 거두전분과 적두전분에서 각각 2.14와 4.33으로 두 전분을 비교할 때 거두전분의 결정형부분이 상대적으로 많음을 알 수 있었다. 각각의 전분을 호화시키는데 필요한 열량은 거두전분이 0.72 cal/g, 적두전분이 0.50 cal/g으로 측정되었으며 두 전분의 호화개시온도는 비슷하나, 결정영역이 많은 거두전분을 호화시키는데 필요한 열량이 더 많은것으로 생각된다.

5) Blue Value와 Amylose함량

거두와 적두전분및 각각에서 분획하여 얻어낸 Amylose와 Amylopectin에 대한 blue value를 Table 2에 나타냈다. amylose와 amylopectin의 blue value가 적두전분에서 크게 나타난 것으로 보아 적두전분의 amylose 분자량이 거두전분내의 amylose보다 크거나 또는 적두전분내의 결합력이 약하여 많은 iodine이 포접되었을 것으로 추측된다.

두 전분의 amylose함량은 약 52.0%로 같게 나타났는데 이것은 노⁴⁾등이 보고한 값과 유사하며 다른 두류전분의 amylose함량이 20~40%인 것에 비하여 높은 값이다.

6) Alkali수와 과요오드산에 의한 산가

거두와 적두전분의 alkali수는 각각 4.40과 4.13으로 나타났는데 이것은 다른 두류전분의 Alkali수에 비해 낮은 값으로 팔전분의 분자량이 다른 두류전분에 비해 클 것이 예상된다.

Table 2. Blue value of two small red bean starches

sample	starch	amylose	amlopectin
small red bean, black	0.55	0.61	0.18
small red bean, red	0.56	0.65	0.19

과요오드산에 의하여 산화시켜 생성된 formic acid의 양으로부터 계산된 amylose와 amylopectin의 특성을

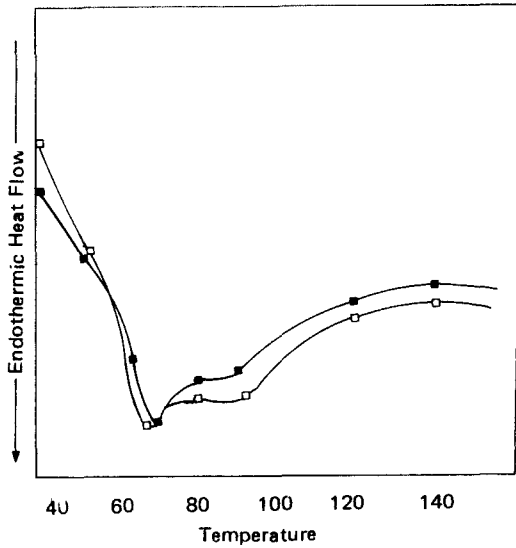


Fig. 3. DSC thermograms of two small red bean starches. (black (■), red (□))

Table 3에 나타냈다. 거두전분의 amylose 분자량이 약 40,000으로 적두전분에 비해 약간 컸으며 이 값들은 다른 두류전분의 분자량보다 비교적 큰값이다. Amylopectin의 분지도 역시 거두에서 약간 높았으며 외부 가 지당 포도당사슬은 적두에서 조금 높았다.

3. 전분 Gel의 특성

1) Amylogram에 의한 점도 특성

Brabender Amylograph에 의한 거두와 적두전분의 Amylogram은 Fig. 4와 같고 분석결과를 Table 4에 나

Table 3. Periodate oxidation results of two small red bean-amyloses and amylopectins

		small red bean, black	small red bean, red
amylose	molecular weights	40,000	33,611
	degree of polymerization	222.00	185.50
amylopectin	degree of branching glucose unit	9.15	7.77
	segment of amylopectin	10.90	12.90

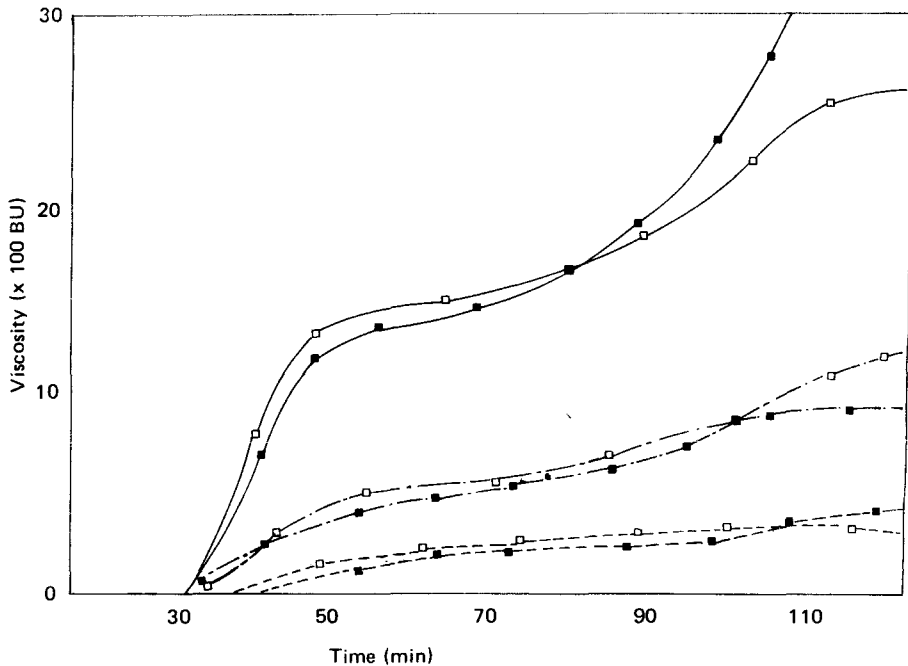


Fig. 4. Brabender amylographs of two small red bean starches. (black (■), red (□))
(—— 4%, - - - - 5%, ——— 6%)

Table 4. Characteristic values of two small red bean starches by amylograph

sample	solid basis (%)	pasting temperature (°C)	viscosity at 94°C (BU)	viscosity at 94°C after 15min. (BU)	viscosity in cooling to 50°C (BU)	viscosity in cooling to 25°C (BU)
small red	4	85.0	80.0	182.0	258.0	300.0
bean, black	5	74.5	332.0	475.0	700.0	920.0
	6	72.0	1255.0	1380	1920.0	acale out
small red	4	81.3	108.0	191.0	282.0	300.0
bean, red	5	73.0	368.0	508.0	40.0	920.0
	6	71.5	1340.0	1450.0	1860.0	2420.0

Table 5. Texture profile analysis of two small red bean starch gels compressed 80%

sample	Time	Frac.	Hard.	Coh.	Spr.	Gum.	Chew.
small red- bean, black	0	2657	3611	0.1592	0.50	575.3	288.7
	24	2123	2397	0.1253	0.38	300.3	112.6
	48	2624	2756	0.1188	0.36	325.9	119.4
small red- bean, red	0	3184	3397	0.1053	0.50	356.1	178.1
	24	3185	2617	0.1355	0.34	347.5	120.97
	48	2444	2677	0.0923	0.26	245.0	61.4

Time : storage time,
Hard : hardness ($\times 10^3$ dyne),
Spr. : springiness (cm),
Chew : chewiness ($\times 10^3$ erg).

Frac. : fracturability ($\times 10^3$ dyne)
Coh. : cohesiveness (dimensionless)
Gum. : gumness ($\times 10^3$ erg)

Table 6. Correlation coefficient of TPA parameters for two small red bean starch gels

Sample	Frac.	Hard.	Coh.	Spr.	Gum.	Chew.
small red bean, black	-0.0389	-0.6239*	-0.7042*	-0.7095*	-0.7555*	-0.7748**
small red bean, red	-0.5450	-0.7407*	-0.2019	-0.9115**	-0.6235*	-0.8632**

Frac. : fracturability,
Coh. : cohesiveness,
Gum. : gumness,
* : significant at $\alpha = 0.01$

Hard. : hardness
Spr. : springiness
Chew. : chewiness
** : significant at $\alpha = 0.001$

타냈다. 두가지의 전분은 비슷한 양상을 나타내어 농도에 관계없이 팽윤도가 낮고 전단력에 의하여 전분입자가 쉽게 파괴되지 않는 C Type를 나타내었다.

2) Texture Profile Analysis

80% 압착시험에서 얻어진 TPA 특성치의 값을 Table 5에 나타냈으며 저장기간과 그에 따른 TPA 특성치간의 상관계수를 Table 6에 나타냈다. TPA 특성치

는 거두전분 Gel에서 대체로 높게 보였으며 Fracturability를 제외한 모든 특성치들은 저장기간에 따라 감소하는 역상관관계를 보였다. TPA 특성치간의 상관관계에서는 응집성과 껌성이 씹힘성에 영향을 주는 경향이 있었다.

3) 현미경 관찰

현미경상에 나타난 전분입자의 형태는 표면이 매끄러

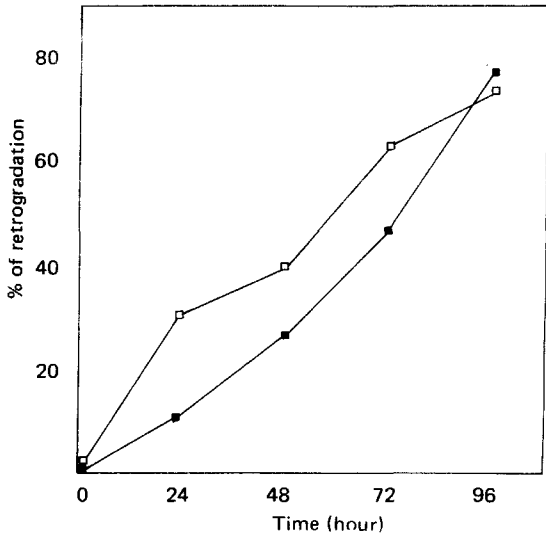


Fig. 5. Degree of retrogradation of two small red bean starch gels in storage at 5°C.

운 타원형이며 전분입자의 크기에 있어서 차이를 보이지 않고 두 전분 모두 길이는 50~80 μm, 너비는 40~60 μm에 밀집되어 있었고 길이와 너비의 비율은 1.1~1.4가 주를 이루었다.

주사전자현미경으로 거두와 적두전분 Gel의 미세구조를 관찰했을 때 두 시료전분 모두 미세한 다공성의 network를 형성하고 있으며 적두전분 Gel은 거두전분 Gel에 비해 부드럽게 겹쳐진 구조를 이루고 있었다. Ott²²⁾는 전분입자내의 amylose가 Gel을 형성하는 중요한 물질이라 하였고 다른 두류전분에 비해 amylose 함량이 높은 팥전분은 Gel특성이 우수하다고 생각된다.

4) 노화 특성

4°C에서 0~96시간 저장한 전분 Gel을 Gluco-amylase를 이용해서 노화도를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 96시간 저장했을때 노화도의 차이는 없었으나 저장초기에 있어서 적두전분 Gel이 쉽게 노화되었음을 알 수 있는데, 적두의 amylose 분자량이 거두의 amylose 분자량보다 작기 때문에 쉽게 노화되었으리라 여겨진다.

3. X선 회절도

거두와 적두의 생전분 및 각각의 전분 gel을 21°C에서 2시간 방치한 것과 4°C에서 48시간 저장한 것의 X선 회

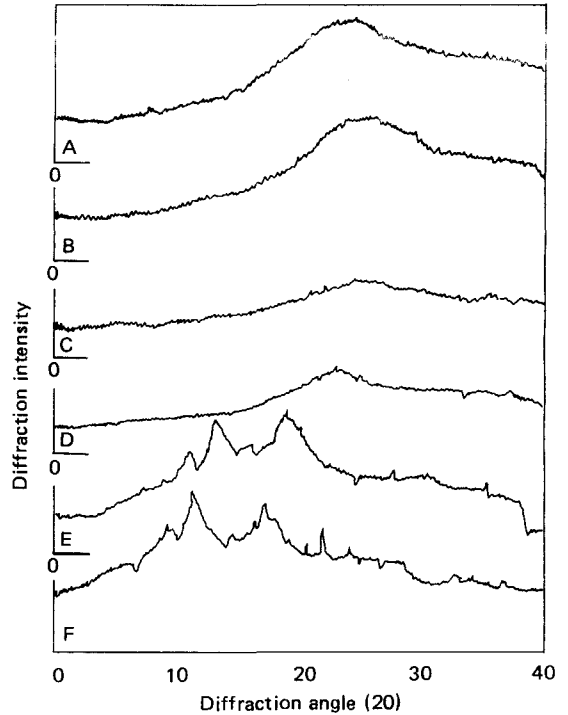


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of two small red bean starches and gels.

- A; red bean starch gel (storage at 4°C for 48 hours)
- B; black bean starch gel (storage at 4°C for 48 hours)
- C; red bean starch gel (storage at 21°C for 4 hours)
- D; black bean starch gel (storage at 21°C for 4 hours)
- E; red bean starch
- F; black bean starch

절도는 Fig. 6과 같다. 거두 생전분은 2θ=9.2, 12.3, 19.6, 23.1등에서 peak를 나타내었고 적두전분은 2θ=12.3, 12.8, 17.8에서 peak를 나타내어 A type에 유사한 유형을 보이고 있다. 전분을 호화시켜서 상온에서 2시간 방치한 후의 X-ray 양상은 peak를 거의 상실하여 전분 Gel의 결정성이 거의 없어진 것을 알 수 있으며 4°C에서 48시간 저장했을때 peak가 나타나는 않으나 다소 높은 회절선을 나타내어 저장에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰할 수 있었다.

IV. 요약

거두와 적두전분의 이화학적 특성 및 Gel 특성에 관한 비교연구결과는 다음과 같다.

1) 거두와 적두전분의 물 결합능력은 각각 172.3%, 199.0%로 나타났다. 용해도는 거두전분이 높은 경향을 보였으며 동일한 팽윤정도에서는 적두전분의 용해도가 컸다.

2) 전분 현탁액의 광투과도는 60~70°C에서 크게 증가했고 DSC에 의한 거두와 적두전분의 호화 개시온도는 각각 66.2°C와 66.0°C였다.

3) 생전분과 그에서 분리한 amylose와 amylopectin에 대하여 blue value를 측정할 결과 거두전분의 경우 0.55, 0.61, 0.18을 나타내었고, 적두전분의 경우는 0.56, 0.65, 0.19를 각각 나타내었다. 전분내의 amylose 함량은 52.0%로 같게 나타났다.

4) 거두와 적두전분의 alkali수는 각각 4.40과 4.13으로 나타났으며 amylose의 분자량은 각각 40,000, 33611으로 나타났다.

5) Amylograph상에서 두 전분은 모두 C Type을 나타내었다. TPA 특성치는 거두전분에서 대체로 높게 나타났고 저장기간에 따라서 감소하는 역상관관계를 보였다. Gel내부를 주사전자현미경으로 관찰했을때 두 시료전분 모두 미세한 다공성의 network를 형성했다. 또한 노화특성을 비교한결과 적두전분이 쉽게 노화되었다.

6) X선 회절도

시료전분 모두 A type을 나타냈으며 호화시켰을때 peak를 상실했고 호화시켜서 48시간 저장했을때는 결정화도의 변화를 나타내어 다소 높은 회절선을 보였다.

REFERENCES

- G.R. Sanderson: Polysaccharides in Food, *Food Tech.*, **35**:50, 1981.
- Elizabeth M. Osman: Starch and Other Polysaccharides. Food theory and Applications, ed. Pauline C. Paul, and Helen H. Palmer, Joly Wiley and Sons, Inc, New York, 151, 1972.
- 윤서석 : 한국식품사연구, 신광출판사, 1974.
- 노정혜, 이혜수 : 옥수수과 팥조전분의 이화학적 특성 및 겔형성, *한국조리과학회지*, **40** : 1, 1988.
- L.A. Wilson, V.A. Birmingham, D.P. Moon, and H. E. Snyder; Isolation and Characterization of starch from mature soybeans, *cereal chem*, **55**(5):661-670, 1978.
- A.O.A.C.: Official Methods of analysis, 12th, 1975.
- S.S. Deshpande, S.K. Sathe, P.D. Rangnekar and D. K. Salunkhe: Functional Properties of modified Black Gram (*Phaseolus mungo* L.) starch, *J. Food Sci.*, **47**:1528, 1982.
- Medcalf, D.G. and Gills, K.A.: Wheat Starch. I comparison of physiochemical properties, *Cereal Chem.*, **42**:558, 1965.
- Leach, H.W., McCowen L.P., Schoch T.J.: Structure of the Starch granule, I. Swelling and solubility patterns of various starches, *Cereal Chem.*, **36**:534, 1959.
- 조연화, 장정옥, 구성자 : 동부의 이화학적 특성과 동부목의 rheology에 대하여, *Korean, J. Food Sci.*, **3**(1), 54, 1987.
- 김남수, 석호문, 남영중 : 국내산 조전분의 이화학적 특성, *한국식품과학회지*, **19**:245, 1987.
- W. Banks and C.T. Greenwood.: Starch and its components. John wiley and Sons, New York, 1975.
- Schoch, T.J.: Fractionation of starch by selective precipitation with butanol, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2957, 1943.
- Gilbert, G.A., Spragg, S.P.: Iodimetric determination of amylose, *Methods in Carbohydrate chemistry*, Whistler, R.L. (ed.), Vol. 4, Academic Press, 86, 1964.
- Schoch, T.J.: Determination of alkali number. *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L. (ed.), Vol. 4, Academic Press, 61, 1964.
- Shasha, B., Whistler, R.L.: End groups analysis of periodate oxidation, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L. (ed.), Vol. 4, Academic Press, 86, 1964.
- Toyama, T., Hizulcuri, S., and Nikuni, R.: Estimation of starch Gelatinization by Means of Glucoamylase, *J. of the Jech. Soc., of starch (Japan)*, **13**(3), 69, 1966.
- O. Naivikul and B.L. Dappolonia, Carbohydrates of Legume Flours Compared with Wheat Flour. II, *Starch. Cereal Chem.*, **56**(1), 24, 1979.
- 윤계순 : 동부와 녹두전분 Gel의 이화학적 및 물성특성에 관한 비교연구, 박사학위논문, 연세대학교 대학원, 1988.