

묵 제조용 전분의 분자구조와 지방질

정 구 민

안동대학교 식품영양학과

Molecular Structure and Lipid in Starches for Mook

Koo Min Chung

Department of Food and Nutrition, Andong National University

Abstract

Mook, a traditional gel food in Korea, has been made from mainly acorn, buckwheat, and mungbean starches (Mook Starches). Corn, rice, wheat starches (Non-Mook Starches) are not used due to their weak gelation power. In order to know the effects of properties of starch on gelation, some physicochemical properties, molecular structure, and starch lipid of these six starches were investigated and compared with gel hardness. Both amylose content and gel hardness of starches were in order of mungbean, acorn, buckwheat, wheat, corn, and rice and these two parameters showed a very good correlation ($r=0.95$). The amyloses of Mook Starches had larger molecular size ($\overline{D.P.}_n=1,080\sim 1,580$ vs $670\sim 1,120$ for Mook Starches and Non-Mook Starches, respectively), more average number of chain ($2.9\sim 5.4$ vs $1.7\sim 2.5$), and shorter average chain length ($290\sim 390$ vs $390\sim 450$) than those of Non-Mook Starches. Also, Mook Starches had longer average chain length ($22.2\sim 22.6$ vs $18.9\sim 21.3$) of amylopectin and less starch lipid content ($0.12\sim 0.49$ vs $0.68\sim 1.26\%$) than Non-Mook Starches. These properties had good correlations with gel hardness ($r=0.76\sim 0.84$). Consequently, the gelation power of Mook Starches was thought to be derived from their high amylose content and other properties of starches.

Key words: *mook*, molecular structure of starch, starch lipid, gel hardness

서 론

묵은 조전분을 물과 함께 가열하여 호화시킨 후 냉각시켜 만드는 겔(gel) 형태의 식품으로 주로 도토리, 메밀, 녹두를 이용하여 제조되고 있으며, 대부분의 곡류(옥수수, 밀, 쌀 등)는 사용되고 있지 않다.

전분 현탁액은 가열에 의하여 아밀로오스가 전분립 밖으로 용출되어 형성된 아밀로오스 용액속에 팽윤된 전분립(아밀로펙틴이 뼈대)이 분산되어 있는 유동체 상태로 되며, 냉각에 의해 아밀로오스는 연속상의 gel matrix로 되고 여기에 팽윤된 전분립이 deformable filler로 존재하는 겔이 되며, 어느 정도 강한 겔이 되려면 최소한 전분 농도가 6%는 되어야 한다고 한다⁽¹⁾.

전분 겔의 성질은 전분의 종류에 따라 달라, 아밀로오스 함량이 많을 수록 겔 형성 속도가 빠르고⁽²⁾ 단단한 겔이 형성된다고 한다⁽³⁾. 또한, 김⁽³⁾은 동부 아밀로오스를 곡류 전분에 첨가하면 곡류 전분의 강도는 커지나, 반대로 곡류 아밀로오스를 동부 전분이나 곡류 전분에 첨가하면 겔 강도는 별 영향을 받지않는다고 하였다.

아밀로펙틴도 겔 형성에 영향을 주어 아밀로오스의 함량이 비슷할 경우 긴 가지를 가진 아밀로펙틴(메밀 전분)이 짧은 가지를 가진 것(밀 전분)보다 겔 형성을 더 촉진시킬 수도 있다고 하였으며⁽⁴⁾, Juliano 등⁽⁵⁾은 쌀 전분에 있어서 긴 가지가 많은 아밀로펙틴이 짧은 것을 갖는 아밀로펙틴보다 더 단단한 겔을 형성한다고 하였다. 지방질 또한, 제빵에 있어서 전분의 팽윤을 억제해 빵의 노화를 방지하는 것으로 알려져 있으며⁽⁶⁾, Inaba 등⁽⁷⁾은 여러 전분에 지방질을 첨가했을 때 전분에 따라 경도가 증가하기도 하고 감소하기도 한다고 보고하였다.

그러므로, 묵 형성의 기작을 규명하기 위해서는 전분의 분자구조를 밝히는 연구가 필요하다고 생각된다. 지금까지의 묵에 대한 연구로는 전분의 이화학적 성질과 묵 형성과의 관계^(3,8,9), 묵의 텍스처 특성에 대한 연구들⁽¹⁰⁻¹⁶⁾이 있다. 따라서 본 연구에서는 묵으로 사용되는 전분(도토리, 메밀, 녹두)과 그렇지 않은 전분(옥수수, 쌀, 밀)의 분자구조와 전분지방질이 묵의 형성과 어떠한 관계가 있는가를 조사하고자 한다.

재료 및 방법

재료

도토리, 메밀, 녹두, 옥수수 전분(선일포도당), 쌀(일

반벼), 밀가루(대한제분 강력분)은 각각 시중에서 구입하였다. Isoamylase(I-2758)와 beta-amylase(A-7005)는 Sigma(U.S.A.)제품이었으며 두 가지 모두 ammonium sulfate 용액에 현탁된 상태이었다.

전분 제조

도토리 전분⁽¹⁷⁾, 메밀 전분⁽¹⁴⁾, 녹두 전분⁽¹⁸⁾, 쌀 전분⁽¹⁹⁾은 알카리 침지법으로 제조하였으며, 밀 전분⁽²⁰⁾은 밀가루 반죽에서 글루텐을 제거하는 방법에 의해 제조하였다. 옥수수 전분은 시중품 그대로 사용하였으며, 실험실에서 제조한 전분은 상온에서 풍건 후 마쇄하여 60메시 체를 통과하게 하였다. 시료 전분의 일반 화학성분은 Table 1과 같다. 전분의 색은 도토리가 옅은 갈색, 녹두와 옥수수가 옅은 노란색, 나머지는 흰색이었다.

전분의 호화 양상

전분의 호화 양상은 Brabender Visco/amylo/Graph를 이용하여 8%(w/w)에서 측정하였다.

전분의 분획

전분은 Montgomery 등⁽²¹⁾의 방법에 의해 아밀로오스와 아밀로펙틴으로 분획되었다. 즉, 전처리 과정으로 40g의 전분을 800g의 85% cellosolve(15% water by volume)에 혼합한 다음 저어주면서 뜨거운 수욕조에서 탈지하였다. 수욕조의 온도는 30°C에서 90°C로 약 1시간에 걸쳐 점진적으로 증가시킨 후 90°C에서 1시간 유지시켰으며 40°C 이상에서는 질소가스를 전분 현탁액에 흘려보냈다. 가열 후 실온까지 식힌 다음 상등액을 버리고, 전분을 300 ml의 무수에탄올에 풀고 여과시킨 후 다시 에탄올로 씻어 cellosolve를 완전히 제거하고 건조하였다.

탈지된 전분을 5 mM 인산완충용액(pH 6.37)에 2% 농도로 조정된 후 끓는 수욕조에서 저어주면서 15분간 가열하였다. 전분액을 물-얼음 욕조에 담겨 신속히 실온까지 식힌 다음 2,000g에서 15분간 원심분리하였다. 아밀로오스를 포함하는 상등액은 따로 보관하고 아밀로펙틴을 함유하는 침전물은 다시 완충용액을 넣고 위의 방법대로 두번 더 추출하였으며 이들 추출액은 앞의 상등액과 합쳤다.

상등액에 있는 아밀로오스는 Takeda 등⁽²²⁾의 방법으로 결정화하였다. 상등액이 10% 1-butanol(1리터) 되게끔 한 다음 수욕조(80°C)에서 20분 가열하고 G3 glass filter로 여과시켰다. 여액을 하룻밤 실온에서 냉각시킨 후 1,500 rpm에서 15분간 원심분리하여 침전물(결정)을 얻었다. 이 침전물을 1리터의 10% 1-butanol에 현탁시키고 위와 같이 가열, 여과, 냉각, 원심분리하여 재결정하였으며 이를 두번 실시하였다. 결정물을 에탄올에 현탁시키고 G2 glass filter로 수집한 후 다시 에탄올과 에테르로 씻은 상온에서 진공데시케이터를 이용하여 건조하였다.

침전물에 있는 아밀로펙틴은 Takeda 등⁽²³⁾의 방법으로

Table 1. Chemical compositions of starches(dry basis)

Starch	Crude protein ^a (%)	Ether extract (%)	Crude ash (%)
Acorn	0.09	0.43	0.02
Buckwheat	0.22	0.44	0.09
Mungbean	0.08	0.22	0.06
Corn	0.45	0.39	0.08
Rice	0.05	0.41	0.08
Wheat	0.24	0.31	0.13

^aKjeldahl nitrogen(%)×6.25

얻었다. 즉, 침전물을 에탄올과 혼합한 다음 G2 glass filter로 수집하였고 이를 에탄올과 에테르로 씻은 후 상온에서 진공데시케이터를 이용하여 건조하였다.

전분과 분획물의 이화학적 성질

첨가는 Gilbert 등⁽²⁴⁾의 방법으로 구했으며, 요오드 친화도는 Schoch⁽²⁵⁾의 potentiometric titration 방법으로 측정하였다.

평균 중합도(\overline{DP}_n)는 포도당을 표준당으로 하여 페놀-황산방법⁽²⁶⁾에 의해 측정된 총탄수화물의 양을 변형된 Park-Johnson 방법^(27,28)으로 측정된 환원력으로 나누어 계산하였다. 시료액 2 ml(∼4 mg 아밀로오스, ∼20 mg 아밀로펙틴)와 표준액 2 ml(2∼12 μg 포도당)에 1 ml의 carbonate buffer-cyanide solution(4.8g Na₂CO₃, 9.2g NaHCO₃, 0.65g KCN/l)과 1 ml의 ferricyanide solution [0.5g K₃Fe(CN)₆/l]을 각각 넣고 끓는 수욕조에서 15분간 가열한 다음 찬물로 식히고 5 ml의 ferric ammonium sulfate 용액(3g/l of 50 mM H₂SO₄)을 넣은 후 정확히 20분 후에 690 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Bata-amylolysis limit는 Takeda 등⁽²⁹⁾의 방법에 따라, 4 ml의 시료액(∼4 mg 아밀로오스, ∼8 mg 아밀로펙틴)에 2 ml의 희석된 beta-amylase(0.25 ml 효소액을 증류수로 50 ml로 희석)와 14 ml의 20 mM 초산완충용액(pH 4.8)을 넣고 37°C에서 30분간 가수분해한 후 맥아당을 표준당으로 하여 구리환원력⁽³⁰⁾을 측정하여 구했다.

아밀로펙틴의 가지당 평균포도당수($\overline{C.L.}$, 총탄수화물/환원력)는 iso-amylolysis에 의해 측정하였다. 즉, 5 ml의 시료액(18 mg 아밀로펙틴)에 1 ml의 0.2 M 초산완충용액(pH 3.5)와 5 μl의 isoamylase를 넣고 45°C에서 3.5시간 가수분해한 후 끓는 수욕조에서 5분간 가열로 효소를 불활성화시킨 다음 총탄수화물⁽²⁶⁾과 구리환원력⁽³⁰⁾을 측정하여 계산하였다. 일부 가수분해물은 뒤의 gel chromatography에 이용하였다. 아밀로오스의 $\overline{C.L.}$ 은 위와 같은 방법으로 가수분해한 다음 pH를 6.5∼7.0으로 조정된 후, 총탄수화물과 환원력(변형된 Park-Johnson방법)을 측정하여 구했다.

앞에서 사용한 아밀로오스와 아밀로펙틴의 시료용액은 시료를 소량의 에탄올과 1 N NaOH 수용액에 용해시키고 소량의 증류수를 첨가하면서 완전히 녹인 후, 알카리와

Table 2. Blue value and iodine affinity of starches and their fractions and amylose content* of starches

Sample	Blue value			Iodine affinity(%)			Amylose content (%)
	Starch	Amylose	Amylopectin	Starch	Amylose	Amylopectin	
Acorn	0.45	1.35	0.27	5.53	19.4	2.10	28.5
Buckwheat	0.39	1.35	0.28	5.23	19.8	2.84	26.4
Mungbean	0.49	1.33	0.26	6.43	19.3	2.27	33.3
Corn	0.40	1.42	0.22	4.46	20.9	1.68	21.3
Rice	0.28	1.39	0.11	3.70	19.9	0.59	18.6
Wheat	0.42	1.38	0.22	4.73	19.8	1.23	23.9

*Amylose content = iodine affinity of starch / iodine affinity of amylose × 100%

같은 당량의 산(1N HCl)으로 중화시킨 다음 증류수로 일정용량이 되도록 희석하여 조제하였다⁽²⁸⁾.

가지를 절단한 아밀로펙틴의 gel chromatography

위에서 준비한 분해액 2 ml(6 mg 아밀로펙틴)를 Sephadex G-50(fine) column(2.5×95 cm)에 주입한 후 0.02% sodium azide를 포함하는 증류수로 실온에서 상승전개법으로 용출시켰으며 속도는 24 ml/h이었고, 튜브당 6 ml씩 모아 총 탄수화물과 환원력(변형한 Park-Johnson방법)을 측정하였다. Void volume은 Blue dextran으로 측정하였다. Column의 calibration은 다량(30 mg/2 ml)의 가수분해된 옥수수 아밀로펙틴을 주입하여 실시하였다.

n-propanol에 의한 전분지방질의 추출

총 전분지방질은 전분에 n-propanol-water 혼합물(3 : 1, v/v)을 16 ml/g의 비율로 뚜껑이 있는 시험관에 넣은 다음, 끓는 수욕조에서 연속적으로 2, 2, 1시간 추출하였다. 세 추출액을 모아 로타리 진공증발기로 농축시킨 다음 농축액에서 지방질을 chloroform/methanol(2 : 1, v/v) 혼합액으로 3번 추출하고 이를 모아 다시 증발기로 농축시킨 다음 에탄올로 씻고 건조하여 구하였다^(31,32).

겔의 텍스처 측정

전분 겔(6, 8, 10, 12%, w/w)은 500 ml 비이커에 500g 전분 현탁액을 넣고 pH를 6.7로 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl로 조정한다. 끓는 수욕조에서 약 4~10분간 저어주면서 젓기 힘들 때까지(녹두, 도토리)는 짧은 시간 안에, 밀은 긴 시간안에, 나머지는 중간 가열한 후 aluminium foil로 뚜껑을 하고 20분간 더 가열하였다. 가열 중의 수분 손실은 예비실험으로 측정된 후 사전에 보충하여 최소화하였다. 호화된 전분은 6개의 Nalgene jar (straight-side wide mouth jar, 직경 43.6 mm, 높이 38 mm)에 붓고 겔이 식은 후(~1시간) plastic wrap으로 덮어 수분 증발을 막았으며, 사전에 jar의 높이는 jar 주위를 aluminium foil로 둘러 약 1 cm만큼 높였다.

전분 겔의 텍스처 측정은 겔을 실온(18~20°C)에서 24시간 숙성시킨 후 jar의 plastic wrap과 al. foil를 벗

겨내고 칼로 여분의 겔을 잘라낸 다음, 만능강도 시험기(Tensilon universal testing instruments, Model RTM-500, ORIENTEC Co., Japan)로 직경 2.5 cm의 끝이 반구형인 cylinder probe를 이용하여 Max. force : 10 Kg, Head speed : 100 mm/min, Chart speed : 200 mm/min의 조건에서 실시하였다.

결과 및 고찰

전분과 분획물의 청가와 요오드 친화도

시료 전분과 분획물의 청가와 요오드 친화도는 Table 2와 같다. 녹두 전분의 청가가 0.49로 제일 높았으며 쌀은 0.28로 가장 낮았다. 녹두를 제외한 모든 전분의 청가는 0.28~0.45로 다른 연구들^(4,17,22)의 결과와 유사하나 녹두 전분의 청가는 김 등⁽¹⁸⁾의 0.36과 다소 차이를 보이고 있다. 전분간의 요오드 친화도도 대개 청가와 같은 양상을 보여, 일반적으로 묵으로 사용되는 도토리, 메밀, 녹두 전분은 높았으며(5.23~6.43%) 그렇지 않은 옥수수, 쌀, 밀 전분은 낮은 친화도(3.70~4.73)를 보였다. 아밀로오스의 친화도는 모든 시료에서 20% 내외의 값을 보였으며, 아밀로펙틴의 친화도는 전분과 마찬가지로 앞의 세 전분의 값(2.1~2.84)이 뒤의 세 전분의 값(0.59~1.68)보다 높았다. 요오드 친화도로부터 계산한 아밀로오스의 함량을 보면, 도토리, 메밀, 녹두 전분은 각각 28.5, 26.4, 33.3%로 상대적으로 높았고 옥수수, 쌀, 밀 전분은 각각 21.3, 18.6, 23.9%로 낮았다. 이들 수치는 김의 보고⁽³⁾와 유사했으나 녹두 전분의 경우, 김 등⁽¹⁸⁾과 문 등⁽⁸⁾의 22.7%, Morrison 등⁽³³⁾의 40.0%와는 다소 큰 차이를 보였다.

아밀로그래프에 의한 호화 양상

시료 전분의 아밀로그래프의 중요 지표는 Table 3과 같다. 다른 전분과 달리 도토리 전분은 peak 점도를 보이지 않았다. 95°C에서의 점도를 보면 녹두 전분이 1,760 B.U.로 가장 높았고 그 다음으로 메밀, 도토리, 옥수수, 쌀, 밀 전분 순이었다. Table 2의 전분의 요오드 친화도와 점도를 비교해 보면 일반적으로 친화도가 높은 전분의 점도도 높았음을 알 수 있었다.

Table 3. Visco/amylo/Graph data of starches(based on 8% dry weight)

Starch	Pasting temperature (°C)	Viscosity(B.U.) at			
		peak	95°C	95°C ~ 15 min hold	50°C
Acorn	67.0	—	690	750	1050
Buckwheat	70.5	970	960	910	1190
Mungbean	66.0	1840	1760	1390	1800
Corn	73.5	745	670	500	1000
Rice	66.0	660	590	400	580
Wheat	85.5	320	300	310	500

Table 4. Some molecular structural properties of amylose and amylopectin

Sample Starch	$\overline{D.P.}_n^a$		β -amylolysis(%)		$\overline{C.L.}^b$		$\overline{N.C.}^c$ of amylose
	Amylose	Amylopectin	Amylose	Amylopectin	Amylose	Amylopectin	
Acorn	1080	6500	89.7	57.2	370	22.2	2.9
Buckwheat	1180	7300	93.1	54.9	390	22.2	3.0
Mungbean	1580	9800	91.2	58.9	290	22.6	5.4
Corn	670	4900	91.4	54.3	390	21.3	1.7
Rice	980	7600	83.5	52.3	430	19.0	2.3
Wheat	1120	6300	83.8	47.9	450	18.9	2.5

^aNumber average degree of polymerization

^bAverage chain length

^cAverage number of chain, calculated from $\overline{D.P.}_n$ and $\overline{C.L.}$ of amylose

아밀로오스와 아밀로펙틴의 몇 가지 분자구조상 특징

전분 분획물의 몇 가지 분자구조상 특성은 Table 4와 같다. 아밀로오스와 아밀로펙틴의 평균중합도($\overline{D.P.}_n$)는 두 가지 모두 녹두 전분이 가장 컸고(각각 1,580과 9,800) 옥수수 전분이 가장 작았다(각각 670과 4,900). Hizukuri의 보고⁽³⁴⁾에 의하면 옥수수 아밀로오스의 $\overline{D.P.}_n$ 는 930, 쌀은 900~1,100, 밀은 1,300이었으며, 옥수수 아밀로펙틴의 $\overline{D.P.}_n$ 는 8,200, 쌀은 4,700~12,800, 밀은 4,800이었다. 참고적으로 다른 전분들(water chestnut, sago, arrowroot, tapioca, potato, sweet potato, and lily)의 아밀로오스의 $\overline{D.P.}_n$ 는 710~5,100, 아밀로펙틴의 $\overline{D.P.}_n$ 는 5,200~40,000이었다.

Beta-amylase에 의한 분획물의 가수분해 실험에서 분해율은 처음 20분안에 급격히 증가하였으나 그 후 24 시간까지도 계속해서 분해가 일어나 30~50%의 환원력의 점진적인 증가를 더 보였다. 이는 사용한 효소가 alpha-amylase 등에 의해 오염되었기 때문으로 생각되어 여기서는 분해율을 30분 반응 후의 결과로 나타냈다. 아밀로오스의 경우 메밀의 beta-amylolysis율이 93.1%로 가장 컸으며 쌀이 83.5%로 가장 적었고, 아밀로펙틴의 경우는 녹두가 가장 커 58.9%이었으며 밀은 47.9%로 가장 적었다. 13개 전분의 아밀로오스의 beta-amylolysis율은 73~95%이었으며⁽³⁴⁾ 쌀 아밀로펙틴은 56~59%⁽³⁵⁾, 최 아밀로펙틴은 57%이었다⁽³⁶⁾.

아밀로오스의 가지당 평균 포도당수($\overline{C.L.}$)는 290~450의 분포를 나타내 아밀로오스의 길이가 전분에 따라 크게 다른 것에 비하면 $\overline{C.L.}$ 은 전분 사이에 큰 차이가 없었다.

$\overline{D.P.}_n$ 을 $\overline{C.L.}$ 로 나누어 얻은 아밀로오스의 가지당 평균 가지수($\overline{N.C.}$)는 1.7~5.4이었으며 $\overline{D.P.}_n$ 이 큰 전분이 일반적으로 가지수도 많았다. 이런 결과는 앞의 Hizukuri의 연구⁽³⁴⁾에서도 찾을 수 있었다. 아밀로펙틴의 $\overline{C.L.}$ 은 묵으로 사용되는 도토리, 메밀, 녹두 전분이 22.2~22.6의 값을 보였고, 그렇지 않은 옥수수, 쌀, 밀 전분은 18.9~21.3이었다. 아밀로펙틴의 $\overline{C.L.}$ 과 요오드친화도(Table 2)의 상관관계를 보면, 친화도가 클수록 $\overline{C.L.}$ 도 큼을 알 수 있으며 이들의 상관계수는 0.89이었다. 여러 품종의 쌀 아밀로펙틴의 분자구조를 조사한 연구보고^(23,35)에서도 이와 같은 경향을 보였다.

아밀로펙틴의 가지 분포

아밀로펙틴을 isoamylase로 가수 분해한 후 Sephadex G-50 gel chromatography로 분리하여 얻은 가지 분포를 보면 Fig. 1과 같다. 시료 아밀로펙틴 모두 크게 3개의 fraction(F1, F2, F3)을 가지고 있었으며 void volume 상에 나타나는 F1은 오염된 아밀로오스이거나 아밀로펙틴과 아밀로오스의 중간물질로⁽³⁷⁾ 혹은 효소에 의해 불완전하게 가지가 절단된 물질⁽³⁶⁾로 알려져 있다.

F2와 F3는 아밀로펙틴의 바깥 가지(각각 B, A chain)를 나타내며 두 fraction의 형태에 따라 아밀로펙틴의 가지분포를 bimodal과 trimodal pattern으로 나눈다. 시료 전분중 도토리, 옥수수, 쌀은 단순한 F3 peak를 가져 F2와 함께 bimodal 형태를 나타내나, 메밀, 녹두, 밀은 F3 peak에 왼쪽 어깨를 가져 F2와 함께 trimodal 형태를 보여주었으며, 이는 Hizukuri의 밀은 trimodal, 쌀과 옥

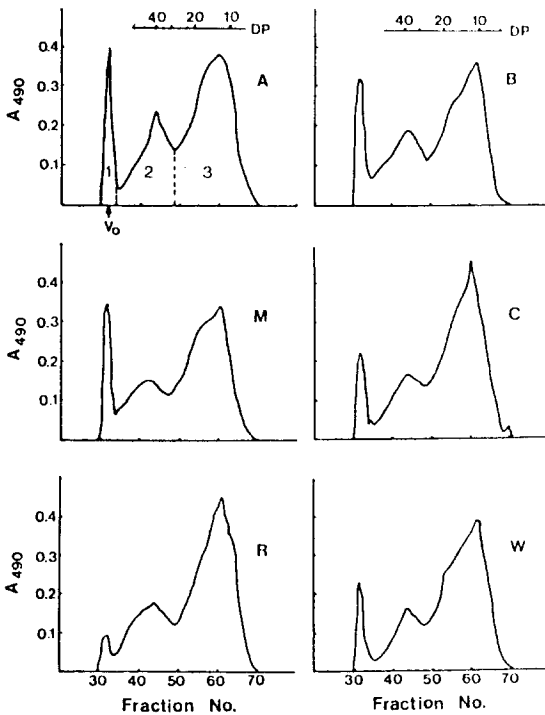


Fig. 1. Sephadex G-50 gel-chromatography patterns of isoamylase-treated amylopectins. The column(2.5×95 cm) was eluted with water at a flow rate of 24 ml per hour(6 ml/tube)

A; Acorn, B; Buckwheat, M; Mungbean, C; Corn, R; Rice, W; Wheat starch, —; total carbohydrate(A₄₉₀)

수수는 bimodal 형태를 갖는다는 결과⁽³⁸⁾와 일치하였다. 또, 그는 가지 분포의 특성은 전분 종류마다 갖는 특성이며 한 종류의 전분이라면 품종이 다르더라도 같은 형태를 갖는다고 하였다. 그러나, 그는 개선된 HPLC system으로 측정된 결과⁽³⁹⁾ 아밀로펙틴의 가지분포는 polymodal 형태라고 하였다. F2와 F3의 정점의 D.P.는 각각 40과 13 부근이었으며 이는 쌀^(23,37), 밀⁽⁴⁰⁾의 결과와 유사함을 보였다.

Fig. 1에 있는 각 fraction의 탄수화물 양을 비교해 보면 (Table 5), 목으로 이용되는 도토리, 메밀, 녹두 전분은 F1의 양이 많았으며(11.8~13.7%) 그렇지 않은 옥수수, 쌀, 밀 전분은 적었다(3.7~9.0%). 반면에 F3 양은 그 반대였음을 알 수 있었다. 앞의 세 전분의 아밀로펙틴의 요오드 친화도와 C.L.이 다른 전분보다 큰 것도(Table 2, 4) 가지가 긴 F1의 양이 상대적으로 많아서 그런 것으로 생각된다.

A chain과 B chain의 탄수화물 양의 비(F3/F2)는 메밀이 가장 낮아 2.1이었고 밀이 가장 높아 3.4이었으며 나머지는 2.3~2.8이었다. 이는 밀의 3.6, 옥수수 2.9, 쌀(japonica) 3.5, 쌀(indica) 2.6으로 보고한 Hizukuri의 결과⁽³⁸⁾와 대체로 일치함을 보였다. 또, 그는 F3/F2의

Table 5. Carbohydrate proportion of each fraction in gel chromatography of the isoamylase-treated amylopectin

Sample Starch	Percentage by weight			F3/F2
	F1	F2	F3	
Acorn	11.8	26.5	61.7	2.3
Buckwheat	13.7	27.8	58.6	2.1
Mungbean	12.7	25.5	61.8	2.4
Corn	8.0	24.1	67.9	2.8
Rice	3.7	27.6	68.7	2.5
Wheat	9.0	20.8	70.2	3.4

비는 C.L.과 $r = -0.95$ 의 상관 관계를 가져 F3/F2의 비가 클수록 C.L.이 작다고 하였다. 이 관계는 본 실험에서도 쌀을 제외한 전분에서도 나타났다($r = -0.95$). 쌀의 경우, 그 비가 2.5이라 C.L.이 여기의 19.0보다 클 것으로 예상되나 그렇지 않은 것은 분자량이 큰 F1이 다른 시료에 비해 크게 적어 C.L.이 적게 나타난 것으로 생각된다. 쌀을 포함하면 $r = -0.70$ 이었다.

전분 겔의 텍스처

전분의 농도를 6, 8, 10, 12%(w/w)로 하여 만든 겔의 힘-거리 곡선으로부터 강도[hardness(yield force, 겔이 깨지는 점에서의 힘)]와 겔이 깨질 때까지의 거리를 구했으며, 대표적으로 8% 겔의 곡선을 Fig. 2에 나타냈으며 각 농도에서의 겔의 강도는 Table 6과 같다. 일반적으로 농도가 클수록 가열 후 점도가 커 용기에 부을 때 공기가 paste사이에 포집이 되었으며, 도토리, 메밀, 녹두 전분은 12% 농도에서는 가열 후 점도가 너무 높아 용기에 부을 수가 없기 때문에 생략하였다. 표에서 보는 바와 같이 시료 전분 농도가 증가할 수록 강도는 커졌다.

시료간의 강도를 비교해 보면 모든 농도에서 녹두, 도토리, 메밀, 밀, 옥수수, 쌀 전분순이었으며 목용인 앞의 세 전분의 강도가 그렇지 않은 뒤의 세 전분의 강도보다 훨씬 더 컸음을 알 수 있었다. 주관적인 실험이기는 하나 겔을 약 1 cm 두께로 잘라 젓가락으로 집을 수 있는가를 측정된 결과, 적어도 강도가 약 0.5 Kg 정도는 되어야 가능하다는 것을 알았다. 즉, 옥수수의 6~8%, 쌀의 6~10%, 밀의 6% 겔은 강도면에서 볼 때 북이 되기에는 역부족이라고 생각되며, 전반적으로 도토리, 메밀, 녹두 겔은 표면이 광택이 나고 탄력이 좋은 반면, 옥수수, 쌀, 밀은 표면이 축축하고 탄력이 적음을 육안으로 확인할 수 있었으며 특히 옥수수와 쌀이 심하였다.

전분 겔의 강도와 전분과 분획물과의 이화학적 특성을 비교해 본 결과, 역시 아밀로오스 함량(전분의 요오드 친화도)이 겔의 강도와 밀접한 관계(8%에서 $r = 0.95$)가 있음을 알 수 있었다(Table 7). 8%와 6% 겔 강도, 8%와 10% 겔 강도와의 상관관계는 거의 1이므로 여기서는 8% 겔의 강도만 언급한다. 김⁽³⁾의 아밀로오스 함량과 전분 겔의 강도계수(stress/변형률)과의 관계실험에서도 $r =$

Table 6. Hardness of starch gels at various concentrations^{a,b}

Sample Starch	Hardness (Kg _f)			
	6%	8%	10%	12%
Acorn	0.88±0.03 b	1.95±0.04 b	3.10±0.15 a	—
Buckwheat	0.52±0.05 c	1.12±0.16 c	1.47±0.16 b	—
Mungbean	1.23±0.12 a	2.30±0.17 a	3.22±0.33 a	—
Corn	0.25±0.01 e	0.43±0.07 e	0.64±0.05 d	0.78±0.08 b
Rice	0.18±0.01 f	0.29±0.06 f	0.36±0.07 e	0.57±0.08 c
Wheat	0.29±0.01 d	0.69±0.08 d	1.01±0.13 c	1.10±0.11 a

^aMean and standard deviation of 6 measurements

^bMeans in the same column not followed by the same letter are significantly different at $p < 0.05$ by LSD method

Table 7. Correlation coefficient between hardness of 8% gel and some physicochemical properties^a of starch, amylose and amylopectin

	Starch		Amylose		Amylopectin		
	I.A.	$\overline{D.P.}_n$	$\overline{C.L.}$	$\overline{N.C.}$	I.A.	$\overline{D.P.}_n$	$\overline{C.L.}$
Hardness of 8% gel	0.95	0.77	-0.84	0.84	0.65	0.61	0.76

^aI.A.: Iodine affinity, $\overline{D.P.}_n$: Number average degree of polymerization, $\overline{C.L.}$: Average chain length, $\overline{N.C.}$: Average number of chain

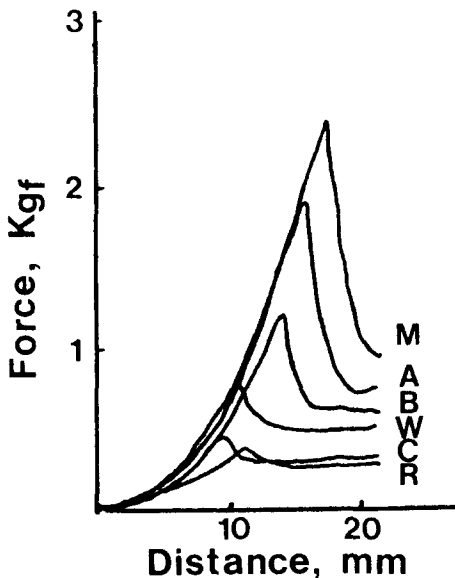


Fig. 2. Typical force-distance curve of 8% gels measured by Tensilon Universal Testing Machine (Instron-like)
M; Mungbean, A; Acorn, B; Buckwheat, W; Wheat, C; Corn, R; Rice starch, Hardness; force at peak

0.86으로 나타났었다. Clark 등⁽⁴¹⁾은 한가닥으로 합성된 monodisperse 아밀로오스의 겔 연구에서 아밀로오스 농도가 클수록 겔 형성이 빠르고 겔의 shear modulus가 증가한다고 하였다. 또, 아밀로오스와 아밀로펙틴의 혼합물(8%)을 가열하고 4°C에서 5일간 저장한 다음 겔의 단단한 정도(rigidity)를 측정할 실험⁽⁴²⁾에 의하면, 어느

Table 8. Ratio of amylose to amylopectin in starches^a

Starch	Ratio
Acorn	0.40
Buckwheat	0.36
Mungbean	0.50
Corn	0.27
Rice	0.23
Wheat	0.31

^aCalculated from amylose content in Table 2

정도 단단한 겔이 되기 위해서는 아밀로오스의 아밀로펙틴에 대한 비율이 0.25 이상(혹은 20% 아밀로오스)이 되어야 하며 그 이상에서는 아밀로오스 농도에 비례해서 rigidity가 증가한다고 하였다. 본 실험에서 사용한 전분의 이들 비율을 보면(Table 8) 쌀과 옥수수는 각각 0.23과 0.27로 낮아 위의 논리를 따른다면 단단한 겔이 되기는 힘들 것으로 예상되며, 이는 앞서 말한 젓가락으로 겔의 단단함을 측정할 결과와도 일치한다고 할 수 있다.

다른 이화학적 특성 중에서는 아밀로오스의 분자크기($\overline{D.P.}_n$)가 강도에 어느 정도 영향을 끼쳤으며($r=0.77$) 이는 아밀로오스의 분자가 클수록 겔의 shear modulus가 증가한다는 결과⁽⁴¹⁾와 일치하였다. 아밀로오스의 가지당 평균길이($\overline{C.L.}$)도 겔의 강도와 역비례로 관계해($r=-0.84$) $\overline{C.L.}$ 이 짧을 수록 강도가 컸다. $\overline{D.P.}_n$ 과 $\overline{C.L.}$ 에서 계산된 분자당 평균가지수($\overline{N.C.}$) 역시 상관관계가 있는 것($r=0.84$)은 당연하다 하겠다.

아밀로펙틴의 이화학적 특성과 겔의 강도를 비교해 보면, $\overline{C.L.}$ 이 어느 정도 관련이 있는 것으로 나타났다($r=0.76$). Kalichevsky 등⁽⁴³⁾이 몇 가지 곡류 전분과 듀류

Table 9. Distance to breaking point of starch gels at various concentrations^{a,b}

Starch	Distance (mm)			
	6%	8%	10%	12%
Acorn	15.0±0.3 b	15.1±0.2 b	15.2±0.3 b	-
Buckwheat	13.6±1.0 c	13.4±0.7 c	12.5±0.9 c	-
Mungbean	17.5±0.8 a	17.0±0.3 a	16.2±0.6 a	-
Corn	10.6±0.2 e	9.4±0.7 e	9.0±0.6 e	9.0±1.0 b
Rice	11.5±0.8 d	10.4±0.7 d	10.3±1.4 d	12.2±1.1 a
Wheat	10.2±0.3 e	9.9±0.0 de	9.4±0.4 de	8.9±0.6 b

^aMean and standard deviation of 6 measurements

^bMeans in the same column not followed by the same letter are significantly different at $p < 0.05$ by LSD method

Table 10. Total lipid content in starches after extraction with 75% n-propanol in a boiling water-bath(dry basis)

Starch	Lipid (%)
Acorn	0.12
Buckwheat	0.49
Mungbean	0.16
Corn	1.04
Rice	0.68
Wheat	1.26

전분에서 분리한 아밀로펙틴으로 겔을 만들어 가지 형태가 겔화에 미치는 영향을 조사한 실험에서, 가지 형태가 최대 shear modulus와는 직접적인 관계는 없으나 노화속도에는 영향을 미쳐 곡류의 아밀로펙틴이 짧은 $\bar{C.L.}$ 로 인해 노화속도는 느리다고 하였다. Takeda⁽²³⁾ 역시 긴 $\bar{C.L.}$ 을 갖는 아밀로펙틴이 노화가 빠르다고 제안하였다. 본 실험에 있어서 $\bar{C.L.}$ 이 긴 전분의 겔의 강도가 큰 것은 측정시기(실온에서 하루 저장후)가 노화가 완전히 끝나지 않은 상태이었기 때문에 강도가 노화속도에 비해 나타나 그런 것을 보인다.

측정한 겔의 texture parameter의 다른 하나인 겔이 부서질 때까지의 거리는 Table 9에 나타내었다. 이 거리는 전분 겔의 탄성을 간접적으로 나타내는 것으로 보이며, 이 거리와 전분농도와는 관계가 없으나 전분간에는 차이가 있어 일반적으로 강도가 높은 전분일수록 거리도 큼을 알 수 있었다.

전분 겔과 지방질

전분 겔의 강도와 전분지방질과의 관계를 조사하기 위해 지방질을 75% n-propanol로 추출하였으며 그 지방질함량은 Table 10과 같다. 지방질함량과 8% 겔의 강도와는 $r = -0.82$ 의 꽤 좋은 상관관계가 있어 단단한 겔을 갖는 도토리과 녹두 전분은 0.12~0.16%의 낮은 함량을 보였으며, 부드러운 겔을 갖는 옥수수, 쌀, 밀 전분은 0.68~1.26%의 높은 값을 보였다. 메밀은 그 중간이었다. 단지 곡류 전분만이 전분 내부에 지방질을

함유해⁽⁴⁴⁾ 옥수수 전분은 0.59~0.76%, 밀 전분은 0.77~1.17%⁽³²⁾, 쌀 전분은 0.6~1.9%^(5,45,46)의 지방질을 갖고 있으며 감자나 콩류는 0.1% 이하의 지방질을 가지나⁽³³⁾ 이것은 전분 표면의 지방질이라고 한다⁽⁴⁴⁾. Table 1의 도토리, 녹두의 에테르 추출물이 여기의 지방질함량보다 큰 것은 이들 전분에 붙은 색소 등의 성분이 에테르에 추출되었기 때문이라 여겨진다.

Takahashi 등⁽³²⁾에 의하면 옥수수와 밀 전분의 겔의 강도는 전분지방질의 양에 영향을 받아 지방질을 제거하면 강도는 증가하고 지방질을 추가로 첨가하면 강도는 감소한다고 하였으며 이는 지방질이 전분내의 아밀로오스를 전분립내에 붙잡아 둠으로서 겔의 연속상의 아밀로오스 농도를 낮추기 때문이라 하였다. 지방질은 아밀로오스와 아밀로오스-지방질 complex(불용성)를 이루어 전분립 밖으로 유출되지 않기 때문이다. 따라서 전분의 지방질을 제거하면 옥수수, 쌀, 밀가루로도 단단한 겔을 만들 수 있을 것으로 보이며, 이에 대한 연구의 예비실험으로 옥수수, 녹두, 쌀 전분의 지방질을 75% 에탄올로 제거한 후 겔(8%)을 만들어 강도를 측정한 결과 옥수수 전분은 1.12, 녹두는 2.22, 쌀은 0.58 Kg로 나타나 이를 보통 전분의 겔 강도(Table 6)와 비교해 보면 녹두는 별차이가 없었지만 옥수수와 쌀은 2배 이상의 강도를 보였음을 알 수 있었으며 이는 앞으로 연구할 예정으로 있다.

요 약

전분의 어떤 성질이 목 형성을 영향을 주는가를 알기 위해 도토리, 메밀, 녹두 전분(목전분)과 옥수수, 쌀, 밀 전분(비목전분)의 이화학적, 분자구조적 성질과 전분지방질의 함량을 조사하여 겔 강도와 비교하였다. 전분의 아밀로오스 함량은 녹두, 도토리, 메밀, 밀, 옥수수, 쌀 순이었으며 겔 강도 역시 같은 순서로 나타나 이들 사이에서 가장 좋은 상관관계를 보였다($r = 0.95$). 목전분의 아밀로오스의 특성을 보면 비목전분보다 분자크기가 컸고($\bar{D.P.}_n = 1,800 \sim 1,580$ vs $670 \sim 1,120$), 평균 가지수가 많았으나($\bar{N.C.} = 2.9 \sim 5.4$ vs $1.7 \sim 2.5$), 평균 가지

길이는 작았다($\overline{C.L.} = 290 \sim 390$ vs $390 \sim 450$). 목전분의 아밀로펙틴의 $\overline{C.L.}$ 은 비목전분보다 컸으며($22.2 \sim 22.6$ vs $18.9 \sim 21.3$), 전분지방질의 함량은 비목전분보다 더 작았다($0.12 \sim 0.49$ vs $0.68 \sim 1.26\%$). 이들 분획물의 성질과 지방질함량은 겔 강도와 좋은 상관관계($r = 0.76 \sim 0.84$)를 보였다. 따라서, 목전분의 겔 형성능력은 아밀로오스 함량과 전분의 여러 특성이 종합적으로 작용해 나타내는 것으로 보인다.

감사의 말

이 연구는 1989년도 한국과학재단 연구비지원(과제번호 : 893-1508-088-2)에 의한 결과이며 이에 감사드립니다. Visco/amylo/Graph 측정에 도움을 주신 단국대학교 김성곤 박사님께 감사드립니다.

문 헌

- Morris, V.J.: Starch gelation and retrogradation. *Trends in Food Sci. and Tech.*, 1, 2(1990)
- 김 관, 윤한교, 김성곤: 취 전분의 이화학적 성질. 한국농화학회지, 27, 245(1984)
- 김향숙: 아밀로오스와 아밀로펙틴이 목의 텍스처에 미치는 영향. 서울대학교 박사학위 논문(1987)
- 김성곤, 한태룡, 권태완, 비엘 다포로니아: 메일 전분의 이화학적 성질에 관한 연구. 한국식품과학회지, 9, 138(1977)
- Juliano, B.O., Villareal, R.H., Perez, C.M., Villareal, C. P., Takeda, Y. and Hizukuri, S.: Varietal differences in properties among high amylose rice starches. *Starch*, 39, 390(1987)
- Hoseney, R.C.: Yeast-leavened products. In *Principles of Cereal Science and Technology*, AACC, Minnesota, U.S.A., p.235(1986)
- Inaba, H., Hatanaka, Y., Kageyama, O., Matsumura, Y. and Mori, T.: Effects of oil and protein on the degree of self-supporting properties and texture of starch gels. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 36, 884(1989)
- 문수재, 손경희, 박혜원: 목의 식품과학적 연구, 제 1보 목 재료의 물리, 화학적 성질을 중심으로. 대한가정학회지, 15, 31(1977)
- 조연화, 장정옥, 구성자: 동부의 이화학적 특성과 동부 목의 rheology에 대하여. 한국조리과학회지, 3, 54(1987)
- 배광순, 윤경희, 문수재: 목의 구조와 텍스처. 한국식품과학회지, 16, 185(1984)
- 구성자: 도토리목의 rheological properties에 관한 연구. 대한가정학회지, 22, 1(1984)
- 김영아, 이혜수: 응력완화검사에 의한 도토리목의 물리적 특성. 한국조리과학회지, 1, 53(1985)
- 김영아, 이혜수: 도토리목의 물리적 특성. 한국식품과학회지, 17, 345(1985)
- 김영아, 이혜수: 도토리목의 물리적 특성, puncture test 와 back extrusion test. 한국식품과학회지, 17, 469(1985)
- 김영아, 이혜수: 도토리목의 texture특성, 라틴방격법과 요인배치법의 비교. 대한가정학회지, 23, 49(1985)
- 김영아, 이혜수: 객관적, 주관적 검사방법에 의한 도토리목의 텍스처 특성 연구. 한국조리과학회지, 3, 68(1987)
- 정동효, 유태중, 최병규: 도토리 녹말의 이용에 관한 연구, 제 1보 도토리 녹말의 특성. 한국농화학회지, 18, 102(1975)
- 김향숙, 이혜수, 김성곤: 각종 전분으로 만든 교질상 식품의 특성에 관한 연구, 녹두 전분의 이화학적 성질. 한국농화학회지, 23, 166(1977)
- 김영숙, 김주봉, 이신영, 변유량: 쌀 전분 회석 호화액의 유동학적 특징. 한국식품과학회지, 16, 11(1984)
- Wolf, M.J.: Preparation of starch and starch fractions. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R., Smith, R. and BeMiller, J.(ed). Academic Press, N.Y., U.S.A., Vol. IV, p.6(1964)
- Montgomery, E.M. and Senti, F.R.: Separation of amylose from amylopectin of starch by an extraction-sedimentation procedure. *J. Polymer Sci.*, 28, 1(1958)
- Takeda, Y., Hizukuri, S. and Juliano, B.O.: Purification and structure of amylose from rice starch. *Carbohydr. Res.*, 148, 299(1986)
- Takeda, Y., Hizukuri, S. and Juliano, B.O.: Structures of rice amylopectins with low and high affinities for iodine. *Carbohydr. Res.*, 168, 79(1987)
- Gilbert, G.A. and Spragg, S.P.: Iodimetric determination of amylose. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R., Smith, R. and BeMiller, J.(ed), Academic Press, N.Y., U.S.A., Vol. IV, p.168(1964)
- Schoch, T.J.: Iodimetric determination of amylose. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R., Smith, R. and BeMiller, J.(ed), Academic Press, N.Y., U.S.A., Vol. IV, p.157(1964)
- Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A. and Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.*, 28, 350(1956)
- Park, J.T. and Johnson, M.J.: A submicrodetermination of glucose. *J. Biol. Chem.*, 181, 149(1949)
- Hizukuri, S., Takeda, Y., Yasuda, M. and Suzuki, A.: Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydr. Res.*, 94, 205(1981)
- Takeda, Y., Shirasaka, K. and Hizukuri, S.: Examination of the purity and structure of amylose by gel-permeation chromatography. *Carbohydr. Res.*, 132, 83(1984)
- Robyt, J.F. and Whelan, W.J.: The alpha-amylases. In *Starch and Its Derivatives*, Radley, J.(ed), Chapman and Hall Ltd., England, p.431(1968)
- Morrison, W.R. and Coventry, A.M.: Extraction of lipids from cereal starches with hot aqueous alcohols. *Starch*, 37, 83(1985)
- Takahashi, S. and Seib, P.A.: Paste and gel properties of prime corn and wheat starches with and without native lipids. *Cereal Chem.*, 65, 474(1988)
- Morrison, W.R. and Laignelet, B.: An improved colorimetric procedure for determining apparent and total amylose in cereal and other starches. *J. Cereal Sci.*, 1, 9(1983)
- Hizukuri, S.: Recent advances in molecular structures of starch. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, 35, 185(1988)

35. Hizukuri, S., Takeda, Y., Maruta, N. and Juliano, B.O.: Molecular structures of rice starch. *Carbohydr. Res.*, **189**, 227(1989)
36. Suzuki, A., Hizukuri, S. and Takeda, Y.: Physicochemical studies of kuzu starch. *Cereal Chem.*, **58**, 286 (1981)
37. 박용근, 석호문, 남영중, 최광수 : 쌀가루 냉수추출 alpha-D-glucan의 분자구조적 특성. 한국식품과학회지, **22**, 603(1990)
38. Hizukuri, S.: Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granule. *Carbohydr. Res.*, **141**, 295 (1985)
39. Hizukuri, S.: Polymodal distribution of the chain length of amylopectins and its significance. *Carbohydr. Res.*, **147**, 342(1986)
40. Craig, S.A.S. and Stark, J.R.: The effect of physical damage on the molecular structure of wheat starch. *Carbohydr. Res.*, **125**, 117(1984)
41. Clark, A.H., Gidley, M.J., Richardson, R.K. and Ross-Murphy, S.M.: Rheological studies of aqueous amylose gels, The effect of chain length and concentration on gel modulus. *Macromolecules*, **22**, 346(1989)
42. Leloup, V.M., Colonna, P. and Buleon, A.: Influence of amylose-amylopectin ratio on gel properties. *J. Cereal Sci.*, **13**, 1(1991)
43. Kalichevsky, M.T., Orford, P.D. and Ring, S.G.: The retrogradation and gelation of amylopectins from various botanical sources. *Carbohydr. Res.*, **198**, 49(1990)
44. Weber, E.J.: Lipids of the kernel. In *Corn, Chemistry and Technology*, Watson, S. and Ramstad, P.(ed), AACC, Minnesota, U.S.A., p.340(1987)
45. Juliano, B.O.: The rice caryopsis and its composition, In *Rice, Chemistry and Technology*, Houston, D.(ed), AACC, Minnesota, U.S.A., p.32(1972)
46. Azudin, M.N. and Morrison, W.R.: Non-starch lipids and starch lipids in milled rice. *J. Cereal Sci.*, **4**, 23 (1986)

(1991년 8월 30일 접수)