

두류 전분의 노화 및 저장 중 겔 특성

권미라 · 신말식* · 안승요

서울대학교 가정대학 식품영양학과

*전남대학교 가정대학 식품영양학과

Retrogradation of Legume Starches and Their Gel Properties during Storage

Mee-Ra Kweon, Mal-Shik Shin* and Seung-Yo Ahn

Department of Food and Nutrition, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Food and Nutrition, Geonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

Abstract

Retrogradation of legume starches and their gel properties were studied. From DSC results, kidney bean starch retrograded faster than other starches whereas cow pea and mung bean starches retrograded slowly. Retrogradation rate of 1% starch solutions during storage showed similar patterns to the DSC results. During storage, the sags of cow pea and mung bean gels(starch conc., 8%) were slowly increased, but that of kidney bean was rapidly increased. The water mobility of cow pea and mung bean gels, which was measured by NMR, remained unchanged for one day, afterwards decreased slowly, whereas that of red bean and kidney bean gels decreased rapidly through the storage time.

Key words: retrogradation, legume starches, DSC, gel sag, water mobility

서 론

호화되었던 전분현탁액은 냉각됨에 따라 고분자의 가교결합으로 3차원의 망상구조를 이루는 전분겔이 된다. 전분의 겔화와 노화의 메카니즘은 아밀로오스의 결정화에 의한 상전환이라는 것이 알려졌고^(1, 4), Miles 등⁽⁵⁾에 의하면 아밀로오스와 함께 아밀로펙틴의 결정화도 전분의 겔화에 기여한다고 보고하였다.

이제까지 여러 연구자들에 의해 전분의 노화와 전분겔에 대한 연구가 많이 이루어져 왔으며^(6, 10), 이들은 주로 X-선 회절도, Differential Scanning Calorimetry (DSC), shear modulus 측정방법을 이용하여 노화 속도를 살펴보았다. 김 등⁽⁶⁾과 권 등⁽⁷⁾의 녹두 전분겔, Wong과 Lelievre⁽⁸⁾의 밀전분 페이스트, Ring⁽⁹⁾의 옥수수, 감자, 완두전분 등과 같이 과가 다른 여러가지 전분들에 대한 노화 특성의 비교 연구들이 이루어졌으나 동일한 종의 곡류나 괴경류 또는 두류 내에서의 연구들은 거의 이루어지지 않았다.

또한 최근들어 nuclear magnetic resonance(NMR)를 이용하여 물의 결합정도나 물의 움직임을 측정하는 방법이 전분의 노화에 적용되고 있다^(11, 13). NMR은 전체 물의 함량, 결합수 양, 물의 움직임과 관련된 물의 결합

기작, 호화와 팽윤현상과 같은 여러 측면의 전분 수화에 대한 연구에 많이 이용되고 있으며 과거에는 wide-line NMR을 사용하였지만 요즘은 pulsed NMR을 사용하여 proton, deuterium, oxygen-18 등의 spectrum을 얻어 선폭의 변화를 관찰한다. 그러나 NMR을 이용하되 deuterium peak을 얻어 전분겔의 노화를 연구한 보고는 아직 국내외에 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 두류전분내의 노화 및 겔 특성을 비교하기 위하여 묵의 재료로 사용되는 동부와 녹두, 묵의 재료로 사용되지 않는 팥과 강남콩을 사용하여 각각 전분을 분리한 후 전분 현탁액의 노화 특성을 조사하였으며, NMR을 이용하여 전분 겔내의 물의 움직임을 살펴보았다.

재료 및 방법

실험재료

동부, 녹두, 팥(적두), 강남콩(붉은색)을 진로도매센터에서 구입하여 사용하였다.

전분의 제조

전분은 알카리 침지법⁽¹⁴⁾으로 분리하였다.

전분의 노화 특성

Differential Scanning Calorimetry에 의해 전분의 노화 특성을 다음과 같이 조사하였다. Donovan의 방법⁽¹⁵⁾에

Corresponding author: Seung-Yo Ahn, Department of Food and Nutrition, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

따라 시료 전분과 증류수를 1:1의 비율로 섞어 현탁액을 만든 후 미리 칭량한 aluminum pan에 넣고 밀봉한 다음 20°C에서 130°C까지 10°C/min의 속도로 가열하여 endotherm peak를 얻었고 한번 가열된 sample pan을 실온으로 3시간, 24시간, 72시간 저장한 후 각각을 동일 조건으로 재가열하여 endotherm peak를 얻어 이들의 enthalpy 비교로 노화도를 측정하였다.

한편 전분의 노화속도는 Rosario와 Pontiveros⁽¹⁶⁾의 방법을 개량하여 각 시료 전분 2g을 증류수 10 ml에 분산시킨 후 80~90°C의 증류수에 부은 다음 실온으로 식혀 0.1 N NaOH와 0.1 N H₂SO₄로 pH를 7.0±0.2 되게 조절하였다. 이들을 120°C에서 1시간 autoclaving으로 유지시킨 후 냉각시켜 1000 rpm에서 20분간 원심분리하여 상등액을 분리하였다. 이 상등액 중 분액을 취하여 페놀-황산법⁽¹⁷⁾으로 전분농도를 측정하여 이를 노화되지 않은 용액의 전분량으로 정하고 이 시점을 zero time으로 한 다음 R₀를 0%로 하였다. 나머지 상등액을 4°C에서 저장하면서 시간에 따라 노화액의 일부를 취하여 동일 조건으로 원심분리하고 그 상등액의 전분 농도를 구하였다. 노화된 전분의 농도는 처음 용액과 노화 후에 남은 용액에 있는 전분 양의 차이로 하였다. 또한 노화과정(결정화 과정)의 분석은 Avrami 방정식을 다음과 같이 구하였다.

$$\theta = \exp(-kt^n)$$

여기에서 θ 는 시간 t에서 결정화되지 않고 남아 있는 부분이다. 이때 결정화되지 않은 물질 부분을 노화된 전분의 백분율로 표현하면

$$\theta = \frac{R_m - R_t}{R_m - R_0}$$

여기에서 R_m은 최대 노화가 일어난 정도(%), R_t는 시간 t에서 노화가 일어난 정도(%), R₀는 처음에 노화가 일어난 정도(%).이다.

$$\frac{R_m - R_t}{R_m - R_0} = \exp(-kt^n)$$

양변에 로그를 취한 후 plot하여 Avrami 지수 n을 구하였으며 속도상수(k)는 log(R_m - R_t)와 시간과의 관계로

부터 구하였으며 그 역수를 시간상수로 표시하였다.

저장 중 전분 겔의 특성

저장 중 전분 겔의 수축정도는 이와 이⁽¹⁸⁾의 방법에 따라 8% 전분 현탁액을 75°C, 85°C, 95°C에서 각각 1시간 가열하여 겔을 제조한 후 직경 2 cm인 50 ml masscylinder를 사용하여 4°C에서 12시간, 24시간, 36시간, 72시간 저장하면서 처음 높이에 대한 높이 감소 비율(%)로 나타내었다.

저장 중 전분 겔내에서의 water mobility는 Chinachoti 등⁽¹⁹⁾의 방법을 개량하여 60°C, 70 cmHg의 진공건조기에서 24시간 건조시킨 전분시료에 D₂O(deterium oxide)를 가해 8%(건량기준) 현탁액을 만들어 100°C로 끓는 수조에서 간접가열로 저어주면서 가열한 다음 직경 10 mm NMR tube에 넣어 겔을 형성시킨 후 3시간 지나 deterium peak를 얻었다. 그 후 1일, 3일, 6일간 실온에서 저장한 후 deterium peak를 얻었다. 이 때 얻은 deterium peak의 half width($\Delta\nu$)를 구하여 spin-spin relaxation time(T₂)과 transverse relaxation rate(R₂)를 다음식으로 계산하였다.

$$T_2 = \frac{1}{\pi \Delta\nu} = \frac{1}{R_2}$$

R₂의 증가 또는 T₂의 감소는 물의 움직임이 감소됨을 나타내고 R₂의 감소 또는 T₂의 증가는 물의 움직임이 증가되었음을 나타낸다.

결과 및 고찰

Differential Scanning Calorimetry(DSC)

DSC에 의해 1차로 가열한 sample pan을 실온에서 일정 기간 저장 후, 다시 가열하여 얻은 endotherm peak로부터 얻은 enthalpy를 비교하여 전분간의 상대적인 노화도를 살펴보았으며 이들의 노화 특성은 Table 1에 정리하였다. 2차 가열시(호화 후 3시간 지나서 다시 가열)의 endotherm peak는 1차 가열시의 것과 비교했을 때 onset temperature(T_o), conclusion temperature(T_c), enthalpy가 모두 낮게 나타났으며, Nakazawa 등⁽²⁰⁾은 쌀 전분의 노화에서 이같은 현상을 노화가 일어나는 동안

Table 1. DSC properties of the legume starches

Condition	1st heating				Reheating: after 3hrs from 1st run			3rd heating: after 24hrs from 2nd run			4th heating: after 48hrs from 3rd run		
	T _o (°C)	T _p (°C)	T _c (°C)	ΔH (cal/g)	T _o (°C)	T _c (°C)	ΔH (cal/g)	T _o (°C)	T _c (°C)	ΔH (cal/g)	T _o (°C)	T _c (°C)	ΔH (cal/g)
Cow pea	62.5	72.5	101.5	2.31	40.0	80.5	0.92	41.0	82.5	1.07	41.5	80.0	1.55
Mung bean	57.5	67.0	102.5	2.09	40.5	83.0	0.78	41.0	83.0	1.29	42.0	83.0	1.53
Red bean	56.5	65.5	101.0	2.37	41.0	84.0	0.98	41.5	84.0	1.35	42.5	82.0	1.51
Kidney bean	65.0	70.5	103.0	2.20	38.0	85.5	1.20	42.5	84.5	1.10	43.0	84.5	1.43

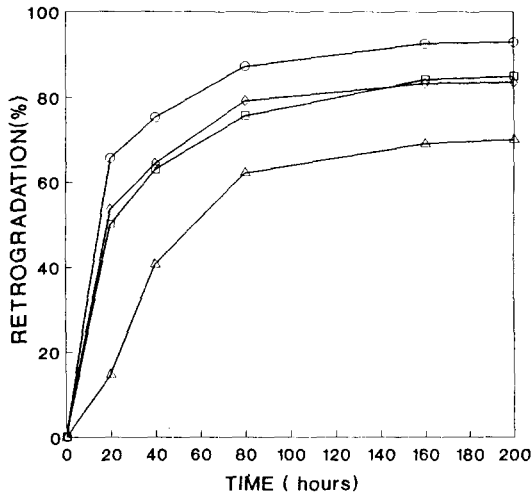


Fig. 1. Retrogradation of the legume starch solutions(1%) stored at 4°C, pH 7

Legume starches: cow pea, \triangle - \triangle ; mung bean, \diamond - \diamond ; red bean, \square - \square ; kidney bean, \circ - \circ

분자들이 생전분에서와는 다른 배열로 전환되기 때문이라고 설명하였다. 3차 가열(2차 가열 후 24시간 경과), 4차 가열(3차 가열 후 48시간 경과)에서 나타나는 enthalpy 증가는 시료 전분 모두 비슷하여 노화 정도가 비슷함을 시사했다. 시료 전분 중에서 강남콩 전분은 2차 가열했을 때의 enthalpy가 1.20 cal/g으로 다른 시료에 비해 커서 냉각 후에 분자내 재배열이 빨리 일어나 노화가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 그러나 그 후 3차 가열, 4차 가열에서 나타나는 enthalpy 증가는 다른 시료보다 크지 않아 냉각 후 바로 노화가 급속히 진행되다가 서서히 일어남을 알 수 있었다.

노화 속도

시료 전분의 노화속도 결과는 Fig. 1과 Table 2와 같다. McIver 등⁽²¹⁾은 전분 노화의 kinetic 연구 결과에서 Avrami 지수인 n 값이 1일 때 전분의 결정화 기작은 순간적인 핵형성과 함께 막대기 모양의 결정이 형성된다고 하였다. 두류 전분 시료 모두 Avrami 지수가 대체로 $n=1$ 에 근접한 수치를 나타내 결정화 기작이 거의 유사함을 알 수 있었다. 현재까지 전분겔의 노화특성 시험에서 Avrami 방정식이 많이 이용되고 있고 전분 노화를 설명하는 좋은 지침이 되고 있다. 전분 노화의 시간 상수와 속도 상수로부터 강남콩은 속도 상수가 0.0253으로 다른 시료에 비해 훨씬 크고 시간 상수가 39.5시간으로 가장 작아 노화가 빨리 일어나는 것을 알 수 있다. 동부나 녹두는 시간 상수가 각각 80.4, 79.1시간으로 노화가 훨씬 더 느리게 일어나며, 팥은 시간 상수가 52.3시간으로 강남콩보다는 노화가 느리게 일어나나 동부나 녹두보다 빨리 노화되는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Avrami exponent, rate constant and time constant of the legume starch solutions(1%) stored at 4°C, pH 7

Starch	Avrami exponent(n)	Rate constant $k(\text{hr}^{-1})$	Time constant $1/k(\text{hr})$
Cow pea	1.0517	0.0124	80.4
Mung bean	0.8295	0.0126	79.1
Red bean	0.8365	0.0175	52.3
Kidney bean	1.1191	0.0253	39.5

저장 중 전분 겔 수축 정도

전분 겔의 수축정도의 백분율은 Fig. 2와 같다. 저장 중 겔의 수축정도가 동부나 녹두의 경우는 큰 변화가 없었으나 팥이나 강남콩의 경우는 수축정도가 커서 물이 유리되는 현상을 뚜렷이 관찰할 수 있었다. 또한 가열 온도가 증가할수록 겔의 수축은 감소하였다. 권 등⁽⁷⁾은 녹두전분 겔(8%)을 4°C에서 저장하는 동안 겔의 수축 정도는 겔 제조시의 가열온도가 증가할수록 감소하였다고 하였고, 저장 1일째에는 거의 수축을 보이지 않았고 2일째에 수축현상을 보였다고 하였다. 이들의 결과는 본 실험에서의 결과와 가열 온도에 따른 경향이 일치하였다. 강남콩의 경우 특히 저장 1일 동안의 수축현상이 크게 나타나 망상구조가 단시간내에 약화되어 물을 겔내부에 지닐 수 있는 능력이 감소되었기 때문으로 생각할 수 있다. 다른 시료 전분에 비해 녹두전분 겔은 물의 유리 현상과 수축현상이 가장 적게 일어나 겔구조가 안정하다고 판단되었다.

저장 중 전분 겔의 water mobility behaviour

NMR로 실험하여 얻은 T_2 와 R_2 값은 Table 3에 제시되었다. 시료 전분 겔 중 동부와 녹두는 1일까지 물의 움직임이 증가되다가 그 이후 서서히 감소되었으나 팥과 강남콩은 이와는 달리 겔 형성 직후(0 day)에는 R_2 가 동부나 녹두보다 더 커 초기에 강하게 결합되어 물의 움직임이 적으나 1일 저장 결과에서 R_2 가 크게 감소되어 물의 움직임이 크게 증가되었다. 이는 저장 중 결합력이 크게 약화되어 물을 단단하게 묶지 못하기 때문으로 판단된다. Gidley는⁽²²⁾는 사슬길이가 다른 아밀로오스를 합성하여 겔을 만들었을 때 사슬길이가 짧은 것은 빨리 회합되어 turbidity가 빨리 증가한다고 하였다. 강남콩의 경우 특히 겔을 제조한 직후 물의 움직임이 크게 감소하는 것은 강남콩 아밀로오스가 다른 시료에 비해 훨씬 더 작기때문에 겔화 현상이 다른 시료보다 빨리 일어난다고 할 수 있다. 실험자는 육안으로 전분 겔이 형성되는 과정에서 강남콩 전분 겔이 더 빨리 불투명해지는 현상을 관찰할 수 있었다.

요 약

DSC에 의한 노화양상에서 호화시킨 다음 냉각하여

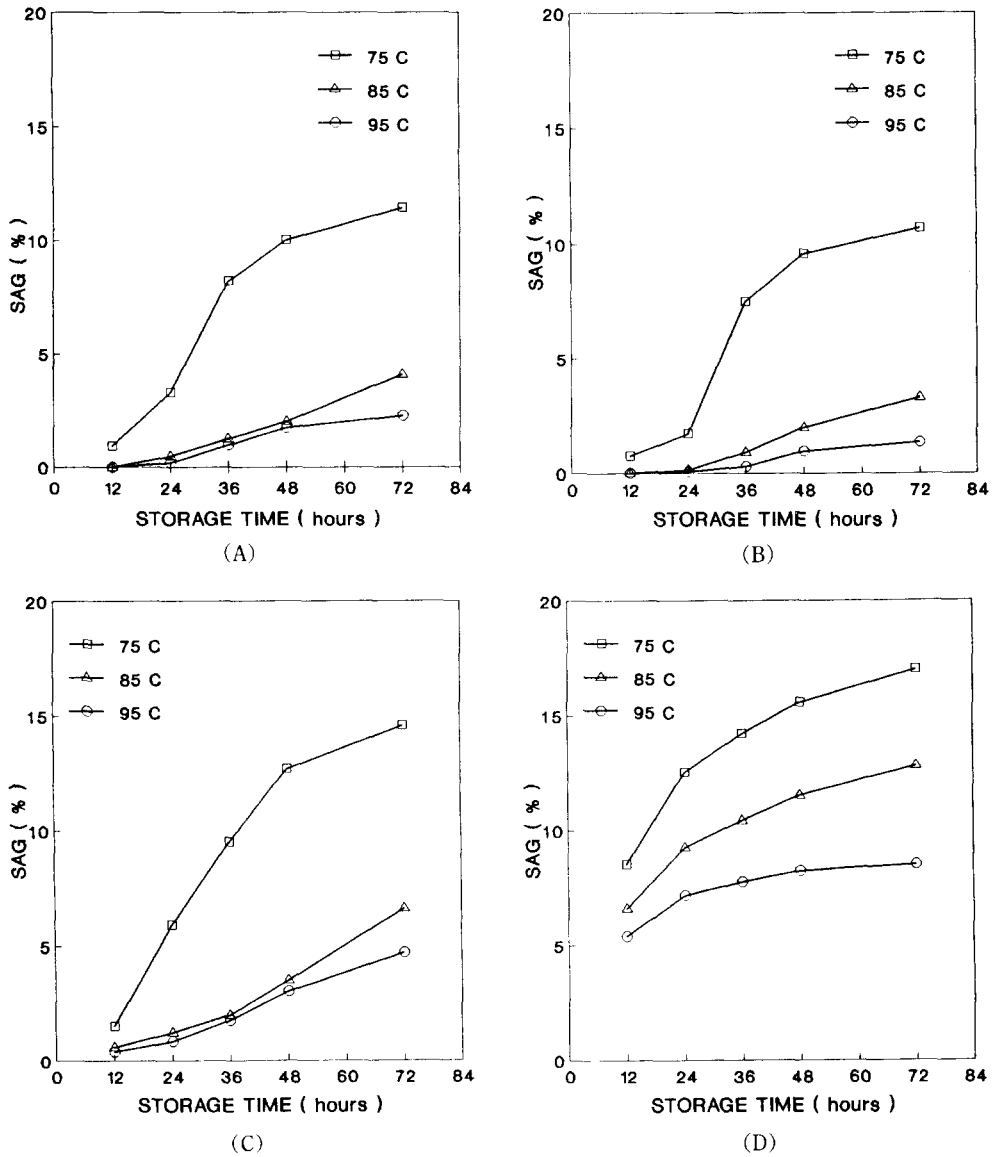


Fig. 2. Changes in percent sag in the legume starch gels during storage at 4°C. A, cow pea; B, mung bean; C, red bean; D, kidney bean.

Heating temperature: 75°C, □-□; 85°C, △-△; 95°C, ○-○

Table 3. Water mobility of the legume starch gels(starch conc., 8%)

Starch	Storage time							
	0 day		1 day		3 days		6 days	
	T ₂	R ₂	T ₂	R ₂	T ₂	R ₂	T ₂	R ₂
Cow pea	0.021	47.62	0.018	48.64	0.020	46.63	0.034	30.73
Mung bean	0.022	48.58	0.021	50.58	0.019	46.97	0.022	45.45
Red bean	0.017	57.70	0.024	41.42	0.031	36.74	0.036	28.06
Kidney bean	0.011	86.96	0.025	40.63	0.028	35.71	0.053	19.51

3시간 후에 다시 가열하였을 때의 enthalpy를 서로 비교한 결과 강낭콩의 enthalpy가 가장 크게 나타나 노화가 빨리 일어났다. 반면 동부나 녹두는 노화가 느리게 일어났다. Avrami 방정식을 이용하여 4°C에서 저장한 1% 전분현탁액의 노화속도를 시험한 결과에서도 비슷한 경향을 보였다. 저장중 8% 전분겔의 수축현상으로부터 강낭콩이 가장 빨리 수축되어 이상현상이 컸으며, 팥도 상당히 수축되었고, 비교적 동부와 녹두는 적게 수축되어 이상현상이 적었다. 또한 저장중 8% 전분겔의 water mobility behavior에서의 변화는 동부와 녹두의 경우 1일까지 거의 변화가 없다가 그 이후 서서히 감소되었으나 팥과 강낭콩의 경우 처음에는 water mobility가 적어 겔이 빨리 형성되고 물의 결합정도가 크나 1일 동안 저장하였을 때 water mobility가 상당히 증가된 것으로 나타나 단시간내의 겔의 결합력이 크게 감소된 것으로 나타났다.

문 헌

- Hayashi, A., Konoshita, K. and Miyake, Y.: The conformation of amylose in solution, I. *Polymer J.*, **13**, 537 (1981)
- Hayashi, A., Konoshita, K., Miyake, Y. and Cho, C.H.: Gelation and its related changes in amylose solution. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1699(1983)
- Hayashi, A., Konoshita, K. and Kotani, Y.: Phase changes in amylose-butanol complex solution. *Agric. Biol. Chem.*, **47**, 1705(1983)
- Miles, M.J., Morris, V.J. and Ring, S.G.: Gelation of amylose. *Carbohydr. Res.*, **135**, 257(1985)
- Miles, M.J., Morris, V.J., Orford, P.D. and Ring, S.G.: The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. *Carbohydr. Res.*, **135**, 271(1985)
- 김완수, 이혜수, 김성곤: 녹두전분의 특성. *한국농화학회지*, **23**, 166(1980)
- 권순혜, 김명희, 김성곤: 녹두 전분의 리올로지 성질. *한국식품과학회지*, **22**, 38(1990)
- Wong, R.B.K. and Lelievre, J.: Effects of storage on dynamic rheological properties of wheat starch pastes. *Stärke*, **34**, 231(1982)
- Ring, S.G.: Some studies on starch gelation. *Stärke*, **37**, 80(1985)
- 조재선, 김성곤, 이계호, 권태환: 고사리 뿌리전분의 이화학적 특성에 관한 연구. 제2보. 전분의 물리적 특성. *한국식품과학회지*, **13**, 480(1981)
- McDonald, M.P.: Broadening of the water proton line in high-resonance nuclear magnetic resonance spectra of starch gels. *Nature*, **186**, 548(1960)
- Nakazawa, F., Noguchi, S., Takahashi, J. and Takada, M.: Pulsed NMR study of water behavior in retrogradation process of rice and rice starch. *일본가정학회지*, **34**, 566(1983)
- Jones, S.W. and Blanshard, J.M.V.: Hydration studies of wheat starch, amylopectin, amylose gels and bread by proton magnetic resonance. *Carbohydr. Polymers*, **6**, 289(1986)
- 김향숙, 권미라, 안승요: 동부전분의 이화학적 특성. *한국식품과학회지*, **19**, 18(1987)
- Donovan, J.W.: Phase transition of the starch-water system. *Biopolymers*, **18**, 263(1979)
- del Rosario, R.R. and Pontiveros, C.R.: Retrogradation of some starch mixtures. *Stärke*, **35**, 86(1983)
- Dubois, M., Giles, K.A., Hamilton, J.K., Robers, P.A. and Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal. Chem.*, **25**, 1656(1953)
- 이혜성, 이혜수: 도토리과 밤전분 겔의 물리적 특성 비교. *한국조리과학회지*, **7**, 11(1991)
- Chinachoti, P., Kim-Shin, M.S., Mari, F. and Lo, L.: Gelatinization of wheat starch in the presence of sucrose and sodium chloride: Correlation between gelatinization temperature and water mobility as determined by oxygen-17 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chem.*, **68**(3), 245(1991)
- Nakazawa, F., Noguchi, S., Takahashi, J. and Takada, M.: Thermal equilibrium state of starch-water mixture studied by differential scanning calorimetry. *Agric. Biol. Chem.*, **48**, 2647(1984)
- McIver, R.G., Axford, D.W.E., Colwell, K.H. and Elton, G.A.H.: Kinetic study of the retrogradation of gelatinized starch. *J. Sci. Fd. Agric.*, **19**, 560(1968)
- Gidley, M.J. and Bulpin, P.V.: Aggregation of amylose in aqueous systems: The effect of chain length on phase behavior and aggregation kinetics. *Macromolecules*, **22**, 341(1989)

(1993년 9월 20일 접수)