

찰흑미(상해항혈나) 전분의 열수가용성 및 불용성 물질

최경철^{1*} · 나환식¹ · 오금순² · 김성곤³ · 김 관⁴

¹전라남도보건환경연구원 식품약품분석과, ²식품의약품안전청 시험분석담당관실
³단국대학교 식품영양학과, ⁴전남대학교 식품공학과

Hot-Water Soluble and Insoluble Materials of Waxy Black Rice Starch

Gyeong Cheol Choi^{1†}, Hwan Sik Na¹, Geum Soon Oh², Sung Kon Kim³ and Kwan Kim⁴

¹Food Drug Analysis Division, Jeollanamdo Institute of Health and Environment, Gwangju 502-810, Korea

²Office of Analysis and Evaluation, Korea Food & Drug Administration, Seoul 122-704, Korea

³Dept. of Food Science and Nutrition, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

⁴Dept. of Food Science and Technology, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

Abstract

Some structural characteristics of hot-water soluble and insoluble starches (waxy black rice starch) were investigated. The hot-water soluble material content of waxy black rice starch was higher (16.6%) than that (13.4%) of *Shinsunchalbyeo* starch heated at 98°C for 8 min. The λ_{\max} and absorbance at 625 nm for hot-water soluble and insoluble material of waxy black rice starch were lower than those of *Shinsunchalbyeo*. Elution patterns of hot water soluble and insoluble materials by gel permeation chromatography (Sephacryl CL-2B) were similar in both samples.

Key words: waxy black rice, hot-water soluble and insoluble, iodine reaction, GPC

서 론

찰쌀은 약 80~90%가 전분으로 구성되어 있으며 전분의 98% 이상이 아밀로펙틴으로, 이러한 전분은 가열시 겔 망상 구조를 형성함으로써 조직감에 영향을 준다. 이때 용출되는 아밀로오스와 아밀로펙틴을 열수가용성 전분, 용출되지 않는 아밀로오스와 아밀로펙틴을 열수불용성 전분이라고 한다. 이러한 현상은 각 전분마다 그 특성이 다르며 전분의 물성 등에 큰 영향을 미쳐 전분질 식품의 가공 적성 및 품질에 중요한 인자로서 인식되고 있다(1,2).

이에 대한 연구로는 Juliano 등(3)의 인도쌀의 가용성 아밀로펙틴을 겔 크로마토그래피로 분리한 결과 첫 번째 피크는 주로 분자량이 큰 분지상 구조인 아밀로펙틴으로 이루어져 있고, 두 번째 피크는 분자량이 적은 아밀로오스이며, 첫 번째 피크와 두 번째 피크의 높이가 품종마다 뚜렷한 차이를 보인다는 보고와, Hong(4)의 세 품종 쌀의 가용성 탄수화물의 시간별 용출양상, Kang 등(5)의 쌀의 열수가용성 아밀로오스가 밥의 텍스처에 미치는 영향에 대한 연구 등이 행해져 왔다.

이렇듯 찰쌀 전분에 겔 크로마토그래피를 이용한 많은 연구가 진행되어 왔으나 찰쌀에 대해서는 그다지 많은 연구가 진행되지 않았으며 더욱이 찰흑미에 대한 겔 크로마토그래

피 용출양상에 대한 연구는 극히 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전분질 식품의 가공성 및 품질에 중요한 인자로 인식되는 호화 특성 중 하나인 겔 크로마토그래피의 용출양상을 찰흑미(상해항혈나) 전분을 이용하여 그 용출양상을 조사하였으며, 그 비교 대상으로 일반찰쌀(신선찰벼)의 전분을 이용하였다.

재료 및 방법

실험재료

찰흑미(상해항혈나, 진도산)와 찰쌀(신선찰벼, 보성산)은 각각 2002년도에 생산된 제품을 현미상태로 농협에서 구입하여 냉장 보관하면서 시료로 사용하였다.

전분의 분리

신선찰벼 전분의 분리는 현미상태의 시료를 직접 실험용 분쇄기를 이용하여 건식 분쇄한 다음 알칼리 침지법(6)을 이용하여 분리하였으며, 흑미 전분은 Yoon 등(7)의 방법에 따라 현미상태의 흑미 20 g당 1% HCl-methanol 100 mL를 가하여 상온에서 2시간 동안 일정한 속도로 고르게 회전교반 하여 색소를 추출한 후 색소가 제거된 쌀로부터 알칼리 침지법(6)에 의해 전분을 분리하여 실온에서 건조시킨 다음

[†]Corresponding author. E-mail: u9698091@hanmail.net
Phone: 82-62-360-5342, Fax: 82-62-360-5347

100 mesh로 분쇄하여 건조 전분을 얻어 데시케이터에 보관하면서 실험에 사용하였다.

열수가용성 및 불용성 물질의 분리

열수가용성 및 불용성 물질은 Juliano 등(3)의 방법으로 분리하였다. 전분 200 mg을 98°C의 물 40 mL에 현탁시키고 98°C에서 8분간 유지시켰다. 이를 1,000×g에서 20분간 원심분리하여 상징액(가용성 물질)을 분리하고 침전물은 불용성 물질로 에탄올과 에테르로 탈수하고 감압·건조하였다.

열수가용성 물질 함량

상징액(가용성 물질)을 항량이 된 증발접시(A)에 취하여 수욕상에서 증발 건조시킨 후 105°C에서 상압가열 건조법(8)으로 건조시킨 다음 무게(B)를 측정하여 다음식에 따라 구하였다.

$$\text{가용성 물질 (\%)} = \frac{(B-A)}{\text{시료의 무게 (g)}} \times 100$$

요오드반응

분리된 열수가용성 및 불용성 물질의 요오드 반응은 Williams 등의 방법(9)에 따라 측정하였다. 시료 20 mg을 100 mL 용량플라스크에 취하고 0.5 N KOH 용액 10 mL를 가하여 시료를 잘 분산시킨 다음 증류수를 가하여 100 mL로 하였다. 이 액 10 mL를 취하여 0.1 N HCl 5 mL로 중화시킨 후 증류수를 가하여 45 mL가 되게 하였으며 다음 요오드 용액(0.2% I₂와 2% KI 혼합액) 0.5 mL 및 증류수로 전체가 50 mL가 되게 한 다음 실온에서 20분간 발색시켜 분광광도계(Model Uvikon 943, Kontron Co., USA)를 이용하여 350~800 nm로 scanning하여 최대흡수파장(λ_{\max})과 625 nm에서의 흡광도를 측정하였다.

겔 크로마토그래피에 의한 용출양상

가용성 물질과 불용성 물질 10 mg을 dimethyl sulfoxide (DMSO) 0.5 mL와 증류수 1.5 mL를 가하여 끓는 수조에서 용해시키고 이 액 1 mL를 Sepharose CL-2B column(1.6×95 cm)에 주입하여 0.02% sodium azide를 함유한 증류수로 12.5 mL/hr의 속도로 용출시키면서 3 mL씩 분획하였다. 각 획분에서 0.5 mL를 취하여 총당을 phenol-sulfuric acid법(10)으로 측정하여 용출 양상을 조사하였다. 한편, column의 보정은 void volume 측정을 위하여 dextran(분자량 $5 \times 10^6 \sim 4 \times 10^7$, Sigma Co.)를 사용하였고, total volume은 glucose를 사용하였다.

결과 및 고찰

열수가용성 물질의 함량

전분을 98°C에서 8분간 가열하였을 때 용출된 가용성 물질의 함량은 Table 1과 같이 신선찰벼 전분이 13.4%, 찰흑미 전분이 16.6%로 찰흑미 전분이 다소 높게 용출되었다. Kang 등(5)은 아밀로오스 함량이 상대적으로 적은 통이계 쌀 전분은 98°C에서 8분간 가열시 탄수화물 함량이 17.6~19.5%, 일반계 쌀 전분은 23.8~25.8%로 아밀로오스 함량에 따라 가용성 탄수화물 함량이 달라진다고 하였고, Kim 등(11)은 98°C에서 8분 동안 가열했을 때 열수가용성 물질은 신선찰벼 전분이 12.2%, 한강찰벼 전분은 13.0%라고 보고하였다. 또한 Juliano 등(3)은 인디카계 쌀의 경우 쌀가루를 80°C에서 1시간 가열했을 때의 가용성 전분은 3.4~6.8%였고, 98°C에서의 8분간 가열하였을 때 9.7~19.7%라고 하여 가열온도 및 시간에 따른 가용성 탄수화물의 함량에 차이가 있음을 시사하였다.

전분을 과량의 물과 함께 가열하면 호화과정이 일어나면서 아밀로오스와 약간의 아밀로펙틴이 입자 밖으로 용출되어 용출되지 않는 전분입자를 에워싸게 된다(2,12). 이러한 현상은 각 전분마다 그 특성이 다르며 전분의 물성 등에 큰 영향을 미치며 전분질 식품의 가공 적성 및 품질에 중요한 인자로서 인식되고 있다. 한편, Hansen 등(13)은 전분입자로부터 용출된 아밀로오스와 아밀로펙틴은 전분겔의 리올로지 성질에 영향을 미치는데 가용성 아밀로오스 함량이 많으면 전분겔의 탄성이 증가하고, 반면 가용성 아밀로펙틴이 많으면 전분겔 형성을 방해하고 탄성을 감소시킨다고 하였다.

요오드반응

열수가용성 및 불용성 물질에 대한 625 nm에서 전분-요오드 복합체의 흡광도와 최대흡수파장(λ_{\max})은 Table 1과 같다. 신선찰벼 전분의 열수가용성 물질의 경우 각각 0.177, 522 nm이었으며 찰흑미 전분은 0.158, 520 nm로 신선찰벼와 찰흑미 생전분의 최대흡수파장인 519 nm, 518 nm(14)와는 다소 차이를 보였다. 한편, 신선찰벼 전분과 찰흑미 전분에 대한 열수불용성 물질의 경우 625 nm에서 흡광도와 최대흡수파장(λ_{\max})은 신선찰벼 전분이 0.123, 515 nm이었으며, 찰흑미 전분은 각각 0.121, 514 nm로 생전분 및 열수가용성 물질 및 불용성 물질에 대한 요오드 복합체의 흡광도와 최대흡수파장은 열수가용성 물질, 생전분, 열수불용성 물질 순으

Table 1. Soluble starch content and iodine reaction of hot water soluble and insoluble materials heated at 98°C for 8 min

Starch		Iodine reaction		Soluble starch (%)
		Abs. at 625 nm	λ_{\max} (nm)	
Shinsunchalbyeo	Soluble	0.177	522	13.4
	Insoluble	0.123	515	
Waxy black rice	Soluble	0.158	520	16.6
	Insoluble	0.121	514	

로 낮아졌다.

Kang 등(15)은 아밀로펙틴의 요오드 반응 흡광도 및 최대 흡수파장을 각각 0.081~0.091, 516~520 nm라고 하여 본 결과가 요오드 반응은 약간 높았으며, 최대 흡수파장은 거의 유사한 결과를 보였다. 또한 Ramesh 등(16)은 98°C에서 20 분간 열수 처리한 쌀가루의 가용성 물질의 최대흡수파장이 553~585 nm, 불용성 물질의 최대흡수파장이 530~575 nm 라고 하여 본 결과보다는 높았으나 이는 아밀로오스를 함유한 쌀가루와 아밀로오스가 거의 없는 아밀로펙틴의 특성 차이로 생각되며 열수가용성 물질의 최대흡수파장(λ_{max})이 불용성 물질보다 다소 높은 것은 일치하는 결과였다.

겔 크로마토그래피에 의한 용출양상

전분을 98°C에서 8분간 처리하여 얻은 열수가용성 및 불용성 물질의 Sepharose CL-2B 컬럼에 의한 용출양상은 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다. 신선찰벼와 찰흑미 전분의 열수가용성 및 불용성 물질 모두 void volume 부근에서 대부분 용출되었고, 용출양상은 모두 유사한 경향이였다.

Hibi(17)는 쌀 전분의 열수가용성 물질을 Sepharose CL-2B 컬럼에 의해 용출시킨 결과 2개의 획분을 얻었으며, 그 중 획분 하나는 본 실험의 void volume에 해당하였고, 이는 주 피크로서 아밀로펙틴에 해당된다고 하였다. Takeda와 Hizukuri(18)도 쌀 전분에 대한 겔 크로마토그래피 용출양

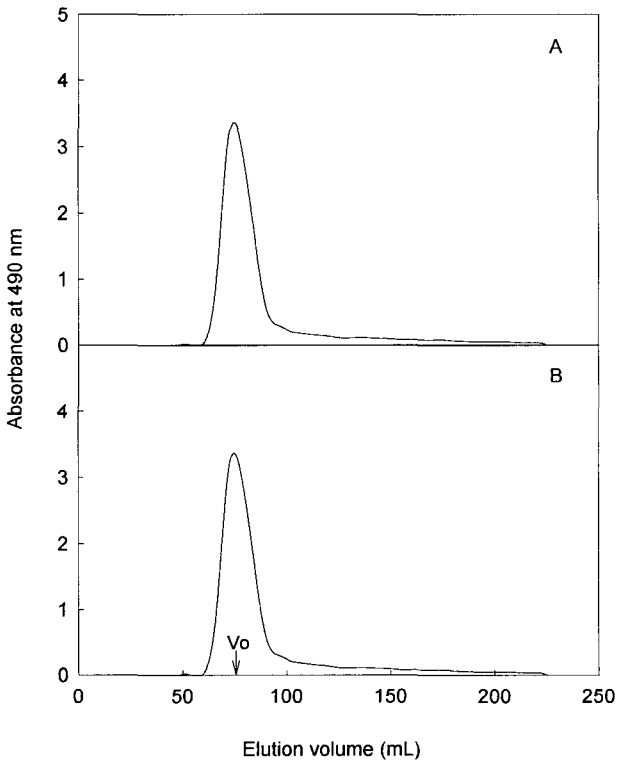


Fig. 1. Elution profiles on Sepharose CL-2B column of hot water soluble materials at 98°C. A: *Shinsunchalbyeo*, B: Waxy black rice. Vo: Void volume.

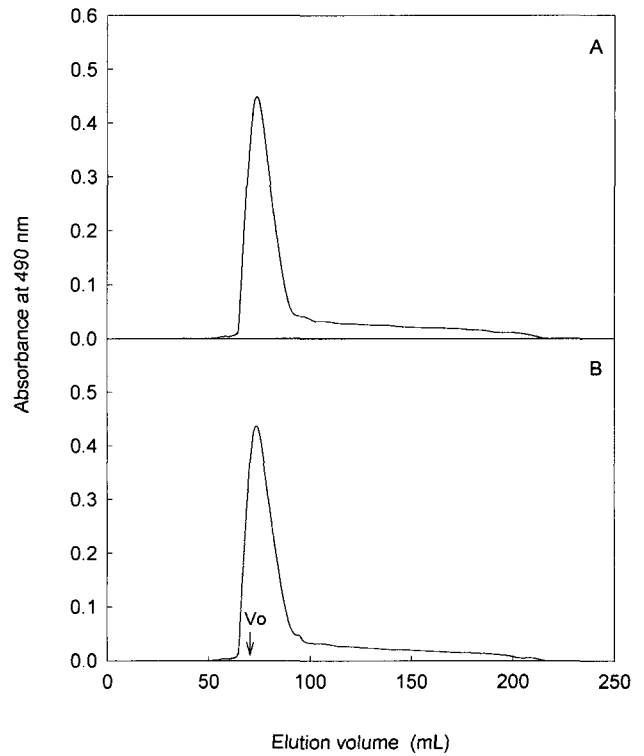


Fig. 2. Elution profiles on Sepharose CL-2B column of hot water insoluble materials at 98°C. A: *Shinsunchalbyeo*, B: Waxy black rice. Vo: Void volume.

상에 있어서 void volume 부근인 첫 번째 획분(F1)은 아밀로펙틴이라고 보고하였다. 또한 Oh 등(19)은 찰흑미 및 찰벼 쌀가루의 열수가용성 물질을 처리시간에 따라 조사하였는데 두 시료 모두 void volume 부근에서 대부분 용출되었고 180~210 mL 부근에서 일부가 용출되었다고 하였다.

요 약

찰흑미(상해항혈나)에서 열수가용성 물질과 열수불용성 물질을 분리하여 그 전분의 겔 크로마토그래피 용출양상을 조사하였다. 열수가용성 물질은 찰흑미 전분이 16.6%, 신선찰벼 전분이 13.4%였으며, 열수가용성 물질의 Sepharose CL-2B에 의한 용출양상은 두 시료 모두 void volume 부근에서 대부분 용출되었고, 열수가용성 물질에 대한 요오드복합체의 최대흡수파장은 신선찰벼 전분과 찰흑미 전분이 각각 522 nm와 520 nm로 생 전분에서의 요오드반응과 비교하여 약간의 이동이 있었다. 열수불용성 물질의 Sepharose CL-2B에 의한 용출양상은 열수가용성 물질의 용출양상과 서로 비슷하였으며 요오드복합체와의 최대흡수파장은 열수가용성 물질보다 낮았다.

문 헌

1. Olkku J, Rha CK. 1978. Gelatinization of starch and wheat

- flour starch. A review. *Food Chem* 3: 293-297.
2. Harper JM. 1981. *Extrusion of foods*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA. Vol II, Chap 11, p 164.
 3. Juliano BO, Villareal RM, Perez CM, Villareal CP, Takeda Y, Hizukuri S. 1987. Varietal differences in properties among high amylose rice starches. *Starch* 39: 390-393.
 4. Hong YJ. 1997. Soluble carbohydrate of rice and textural properties of cooked rice. *PhD Dissertation*. Seoul National University, Seoul
 5. Kang KJ, Kim K, Kim SK. 1995. Structure of hot-water soluble rice starch in relation to the structure of rice starch and texture of cooked rice. *Kor J Food Sci Technol* 27: 757-761.
 6. Yamamoto K, Sawada S, Onogaki T. 1973. Properties of rice starch prepared by alkali method with various conditions. *Denpun Kagaku* 20: 99-104.
 7. Yoon HH, Paik YS, Kim JB, Hahn TR. 1995. Identification of anthocyanins from Korean pigmented rice. *Kor J Agric Chem Soc* 38: 581-583.
 8. KFDA. 2002. *Food Code*. Munyoung-sa, Seoul. p 3-29.
 9. Williams PC, Kuzina FD, Hynka I. 1970. A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. *Cereal Chem* 47: 411-419.
 10. Dubois M, Gilles KA, Hamilton JK, Robers PA, Smith F. 1956. Calorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal Chem* 28: 350-356.
 11. Kim K, Choi GC, Kang KJ, Lee YH, Kim SK. 1992. Molecular structural properties of waxy rice starch. *Kor J Food Sci Technol* 24: 568-573.
 12. Lin PY, Czuchajowska Z. 1998. Role of phosphorous in viscosity, gelatinization and retrogradation of starch. *Cereal Chem* 75: 705-709.
 13. Hansen LM, Hosene RC, Faubion JM. 1991. Oscillatory rheometry of starch-water systems: Effect of starch concentration and temperature. *Cereal Chem* 68: 347-351.
 14. Choi GC, Na HS, Oh GS, Kim SK, Kim K. 2003. Physico-chemical properties on *shinsun* (waxy) and black rice starch. *J Korean Soc Food Sci Nutr* 32: 953-959
 15. Kang KJ, Kim K, Kim SK. 1995. Relationship between molecular structure of rice amylopectin and texture of cooked rice. *Kor J Food Sci Technol* 27: 105-109.
 16. Ramesh M, Ali SZ, Bhattacharya KR. 1999. Starch compositions in hot-water soluble and insoluble fractions of rice flour. *Starch* 51: 308-310.
 17. Hibi Y. 1998. Roles of water-soluble and water-insoluble carbohydrates in the gelatinization and retrogradation of rice starch. *Starch* 50: 474-478.
 18. Takeda Y, Hizukuri S. 1986. Purification and structure of amylose from rice starch. *Carbohydr Res* 148: 299-308.
 19. Oh GS, Kim K, Choi GC, Na HS, Kang KJ, Kim SK. 2002. Hot-water soluble on waxy black rice and waxy rice flours. *Kor J Food Sci Technol* 34: 343-345.

(2004년 11월 29일 접수; 2005년 1월 26일 채택)