

국내산 주요 쌀보리 전분의 이화학적 성질에 대한 연구

정용선 · 김정원 · 이의석 · 한영이 · 길나영 · 이미자 · 이규희 ² · 홍순택 * 충남대학교 식품공학과, '국립식량과학원 벼맥류부, ²우송대학교 식품생물과학과

Studies on Physico-Chemical Characterization of Starch Extracted from Domestic Barley Cultivars

Yong-Seon Jeong, Jeong-Won Kim, Eui-Seok Lee, Young-Yi Han, Na-Young Gil, Mi-Ja Lee¹, Gyu-Hee Lee², and Soon-Taek Hong*

Department of Food Science & Technology, Chungnam National University

¹Department of Rice and Winter Cereal Crop, National Institute of Crop Science

²Department of Food Science & Biotechnology, Woosong University

Abstract

The physicochemical properties of starch extracted from domestic barley cultivars (Saessal, Saechal, and Heenchal barley) and the rheological properties of its suspension upon heating were investigated. The amylose contents of starch from Saessal, Saechal, and Heenchal barley were 29.38, 3.3, and 2.43%, respectively. In water binding capacity and swelling power the lowest values were found with Saessal starch and those of the two other cultivars (Saechal and Heenchal) were similar to each other. Scanning electron microscopy showed that three barley starches consisted of large, elliptical-shaped A-granules and small, spherical B-granules, further confirmed by particle size measurement (i.e., bimodal distribution). With differential scanning calorimetry analysis the gelatinization temperature range (i.e., T_0 – T_p) was found to be wider and higher in the order of Saechal > Heenchal \geq Saessal starch. The lowest enthalpy (ΔH) for gelatinization was found in Saessal starch. From RVA (rapid visco analysis) and small-deformation oscillatory measurements, it was suggested that Saessal starch formed a gel with high strength but was prone to retrograde, while starch from Saechal and Heenchal formed a weak gel but showed a fairly low degree of retrogradation.

Key words: barley starch, physicochemical properties, gelatinization, rheological properties

서 론

보리는 4 대 곡물 중 하나로서 전분이 64% 정도를 차지하고 11%의 단백질과 5% 내외의 β-glucan, 그 외 섬유질, 수분 등의 기타성분 20%로 이루어져 있다(Macgregor & Fincher, 1985). 보리의 생산량은 전 세계적으로 밀, 쌀, 옥수수 다음으로 큰 주요 곡물이지만 사료로 별도의 가공처리 없이 대부분 소비되며, 일부 양조에 이용하고 극히 소량이 식품용으로 소비된다. 겉보리(hulled barley)는 주로맥아, 양조 산업에 유리한 반면, 쌀보리(hull-less barley)는 식품 가공용으로 유리한데 특히 찰보리(waxy barley)는 식품

품에 독특한 물리적 성질을 부여할 뿐 아니라, 단백질, β-glucan 등의 유용성분을 많이 함유하여 가공 식품용으로

유리하다. 그 중 찰쌀보리(hull-less waxy barley)는 대한민

국, 일본 등에서 선호되는 품종으로, 취반 중 수분 침투가

빠르고 조리시간이 절약되며, 호화된 쌀과 유사한 조직감

을 갖는 것으로 알려져 있다(Pack et al., 1978).

Tel: +82-42-821-6727; Fax: +82-42-821-8900

E-mail: Hongst@cnu.ac.kr

Korea

Received June 13, 2013; revised July 3, 2013; accepted July 8, 2013

*Corresponding author: Soon-Taek Hong, Department of Food Science

and Technology, College of Agriculture and Life science, Chungnam

National University, 99 Daehak-ro(St), Yuseong-gu, Daejeon, 305-764,

기 및 입도분포, X-ray 회절도, DSC 분석을 통한 전분의 열적특성 등의 이화학적 특성과 아밀로그래프를 이용한 전 분 페이스트 호화특성이 수행되었다(Song & Shin, 1991;

는 전분의 입자 성상, 아밀로스 함량, 팽윤력 및 용해도, 크

203

최근에 보리 β-glucan의 혈중 콜레스테롤 저하 및 혈당 감소(Prentice et al., 1980; Ranhotra et al., 1991) 등 생리기 능성이 밝혀지면서 보리는 "21세기 미래 식량작물"로 간주되고 있다. 따라서 취반용을 비롯하여 다수의 국내산 보리 품종(찰쌀보리, 맥주보리, 유색보리 등)이 개발되었으며, 이와 더불어 국내산 보리 전분의 이화학적 특성에 관한 연구가 수행되었다. 국내산 쌀보리 전분에 대한 기존의 연구로

Kim et al., 1999). 하지만 이는 대부분 20 여년 전에 수행 되었으며 품종이 늘쌀보리, 무등쌀보리, 찰쌀보리, 수원 236 호 등 소수로 매우 제한적일 뿐만 아니라, 특히 호화 특성, 레올로지 성질 등을 포함하는 보리 전분에 대한 종 합적 연구는 수행되지 않은 것으로 조사되었다. 국외의 보 리전분에 관한 연구로는 normal, waxy, high-amylose 등 다 수 품종을 대상으로 상기 기술한 이화학적 특성 이외에도 전분의 중합도(Degree of Polymerization) 및 신속점도분석기 (Rapid Visco Analyzer, RVA)를 이용한 전분 페이스트 호화 특성이 연구되었지만(Czuchajowska et al., 1998; Song & Jane, 2000; Waduge et al., 2006), 이들의 레올로지 특성은 매우 제한적으로 수행되었다. 전분은 주로 각종 식품의 증 점제, 물성 개량제, 전분당 제조 등 광범위하게 이용되므로 호화특성 또는 겔의 레올로지 특성은 매우 중요하다(Chang et al., 2001). 따라서 본 연구는 국내산 보리 중 새쌀, 새찰, 흰찰보리 전분의 이화학적 특성 및 호화특성, 레올로지 특 성을 종합적으로 조사하여 보리의 고부가 가치화 및 식품 산업에의 적용을 위한 기초 자료를 확보하고자 하였다.

재료 및 방법

실험재료

본 실험에 사용된 새쌀 쌀보리, 새찰 쌀보리, 흰찰 쌀보리는 국립식량과학원(농촌진흥청 벼맥류과)에서 재배(2012년)된 것으로 Sadake Test Mill(M05, Satake, Tokyo, Japan)을 이용하여 중량대비 77%로 도정한 후 시료로 사용하였다.

전분 추출을 위한 보리의 전처리

각 품종별 보리의 전분 추출을 위한 전처리 공정으로 도정한 보리를 수침하였다. 수침은 20°C 수돗물을 시료의 5 배(중량대비)를 가해 2시간 동안 침지하였으며, 이후 수침시료를 체에 걸러 물기를 제거한 후 30°C, 80% 상대습도 조건에서 30분간 건조시켜 roll milling 하였다(roll 간격: 1 mm, 통과횟수: 5회). 이렇게 하여 얻은 분쇄보리(crushed barley)는저장 중 변질을 방지하기 위해 -20°C 냉동고에 보관하면서실험에 이용하였다.

전분 추출 공정

보리전분의 추출은 Andersson et al.(2001)의 방법을 변형하여 추출하였고 이를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 분쇄보리 50 g(wet basis)을 시료의 5 배(중량대비)의 침지액에 넣고 45°C 인큐베이터에서 16시간동안 침지시켰다. 침지액은 분쇄보리가 가지는 내부 효소의 활성을 억제하기 위하여 0.03 M HCl 용액을 사용하였다(Hopkins et al., 1946). 수침이완료된 sample을 omni-mixer(Omni Micro 17505, OMNI, CT, USA)를 이용하여 속도 '3'에서 분쇄하였다. 분쇄액을 75 μm filter bag에 넣어 여과한 다음, filter에 남은 잔여물

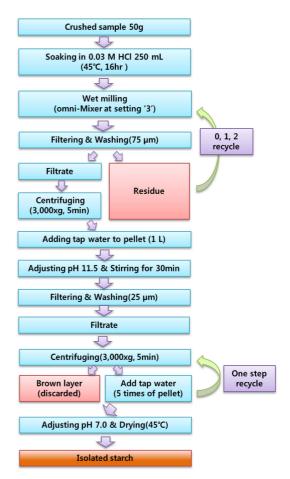


Fig. 1. Schematic diagram for starch isolation.

을 재수집하여 5 배의 수돗물을 가하여 위 과정을 2 차례 반복하고 남은 여과잔여물은 제거하였다. Filter를 통과한 여과액은 3000×g의 조건에서 원심분리 하여 상등액을 제거하고 침전물을 얻었으며, 여기에 수돗물을 추가로 첨가하여 총 1 L가 되도록 채워주고, 1 N NaOH를 이용하여 pH 11.5로 조정하여 30분간 교반한 후 25 μm filter bag에 통과시켜 잔여물을 제거하였다. 여과액은 다시 pH 11.5로 맞춘 뒤 10분간 교반한 후 이를 3000×g로 원심분리하여 상등액을 제거하고 침전물 중 상층부인 갈색층은 spatula를 이용하여 제거하였다. 남은 전분층은 따로 회수하여 물을 5 배(중량대비) 넣고 다시 원심분리를 통해 갈색층을 제거한 뒤, 최종적으로 얻은 전분은 45°C 인큐베이터에서 건조하여 분석용 시료로 하였다.

일반성분 및 전분 순도 측정

전분의 일반성분 분석은 AOAC법(1990)을 이용하였으며 수분은 상압가열 건조법, 조회분은 직접회화법, 조지방은 Soxhlet법, 조단백질은 Micro-Kjeldahl법으로 측정하였다. 전 분의 순도를 측정하기 위한 실험방법으로 AOAC방법의 amyloglucosidase/α-amylase method를 이용한 kit(K-TSTA, Megazyme International Ltd, Bray, Ireland)를 사용하여 분석하였다.

전분의 아밀로스 함량

전분의 아밀로스 함량은 Juliano(1971)의 방법을 응용하였다. 전분 100 mg을 100 mL flask에 넣고 95% ethanol 1 mL과 1 N NaOH 9 mL을 넣고 끓는 물에서 10분간 가열하고 호화된 시료를 식힌 다음 상온의 증류수로 100 mL로 정용하였다. 이 용액을 5 mL 취하여 새로운 100 mL mass flask에 넣고 1 N acetic acid 1 mL와 I₂-KI용액을 2 mL를 첨가하여 발색시킨 뒤 증류수로 100 mL를 맞추고 잘 혼합한 뒤 20분간 실온에 방치한 뒤 620 nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도는 potato amylose(A-9262, Sigma, Louis, MO, USA)를 이용하여 표준곡선을 작성하여 아밀로스 함량을 구하였다.

전분의 물결합력

전분의 물결합력은 Medcalf & Gilles(1965)의 방법을 응용하였다. 전분 1 g(건물량 기준)과 증류수 40 mL을 혼합하여 1시간동안 교반하고, 15,000×g에서 30분간 원심분리하여 상등액을 제거한 다음 침전된 전분의 무게를 측정하였으며, 다음 공식을 이용하여 물결합력을 계산하였다.

물결합력 (%) =
$$\frac{$$
침전 전분량(g) - 시료의 건물량(g)} \times 100 (1)

용해도 및 팽윤력

전분의 용해도와 팽윤력은 Schoch(1964)의 방법을 변형하여 측정하였다. 전분 0.5 g(건물량 기준)과 증류수 30 mL를 혼합한 후 50, 60, 70, 80 및 90°C로 온도를 유지하면서 30분동안 교반하였다. 이를 즉시 냉각시키고 15,000×g에서 30분간 원심분리 한 다음 침전된 전분의 무게를 측정하고, 상등액을 100°C에서 4시간 건조하여 무게를 측정하여 이들을 용해도 계산에 이용하였으며, 팽윤력은 원심분리 후 침전된 전분의 무게를 측정하여 다음 식을 이용하여 용해도와 팽윤력을 각각 계산하였다.

전분의 입자크기 분포도 측정

전분의 입자크기 분포는 Sevenou et al.(2002)의 방법을 응용해 Particle Size Analyser(Mastersizer S, Malvern Instrument, Worcestershire, UK)를 이용하여 측정하였다. 즉, 추출 전분

100 mg을 20 ml 증류수에 분산시키고 presentation code 3 ODD를 적용하여 polydisperse model로 분석하였고, obscuration은 15-20%로 하였다.

전분입자의 표면형태

전분입자의 표면형태는 주사전자현미경(S-4800, Hitachi, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 시료를 알루미늄 표본 지지대 위에 얹고, Cressington Sputter Coater(208 HR, Cressington Scientific Instruments Ltd., Watford, UK)를 이용하여 백금 도급한 후 주사전자현미경으로 1,500 배, 3,000 배 확대하여 관찰 비교하였다.

시치주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 분석

전분의 DSC측정은 Kim et al.(1999)의 방법을 응용하여 Thermal analyzer(DSC 1, Mettler-Toledo Inc., Greifensee, Switzerland)를 이용해 측정하였다. $3 \operatorname{mg}(건물량 기준)$ 의 전분을 70% 수분함량이 되게 증류수 가한 뒤 aluminium sample pan에 넣어 밀봉하고, 이를 시료로 하여 10° C/min 의 속도로 25° C부터 120° C까지 가열해 흡열 peak를 얻었다. Reference로는 빈 sample pan을 사용하였다. 흡열 peak 로부터 호화개시온도 (T_0) , 호화정점온도 (T_p) , 호화종결온도 (T_C) 및 호화엔탈피 $(\Delta H(J/g))$ 를 구하였다.

전분 현탁액의 점도 특성

품종별 보리전분의 점도분석은 Rapid Visco Analyser (RVA-3D, Newport scientific Pty. Ltd., Warriewood, Australia)를 사용하여 측정하였다. 시료 3 g(11% 수분함량기 준)을 알루미늄 캔에 넣은 후 25g의 증류수를 가하고 paddle을 이용하여 960 rpm에서 10초간 1 차 교반한 뒤 온 도상승에 따른 페이스트의 점도 변화를 160 rpm에서 측정 하였다. 신속점도 측정기의 가열과 냉각조건은 초기온도 50°C에서 30초 유지하고 이후 2분 30초 동안 95°C로 가열 하여 9분 동안 유지하였으며, 이후 3분 동안 50℃로 냉각하 고 5분 유지 후 분석을 종료하였다. 총 분석시간은 20분이 었다. 페이스트 점도곡선으로 부터 최고점도(peak viscosity, PV), 최종점도(final viscosity, FV), 구조파괴점도(breakdown viscosity, BV), 최저점도(trough viscosity, TV), 회복점도 (setback viscosity, SV)와 호화개시온도(pasting temperature, PST), 호화개시시간(peak time, PT)등의 페이스트 지표를 측 정하였다.

전분겔 강도 측정

전분겔의 유변학적 특성은 Controlled Stress Rheometer (CS-10, Bohlin instruments Ltd., Cirencester, UK)를 이용하여 *in-situ*(cone and plate type, diameter: 40 mm)에서 분석하였다(Hsu et al., 2000). 보리 전분 수용액(25 wt%)을

Table 1. Proximate composition, starch purity, amylose contents and water binding capacity of barley starch from various cultivars

	Protein (%)	Fat (%)	Ash (%)	Moisture (%)	Purity (%)	Amylose (%)	Water binding capacity (%)
Saessal	$0.48\pm0.03^{1)a}$	0.19±0.03 ^b	0.16±0.02a	9.10±0.20a	96.45±0.31ª	29.38±0.26 ^a	126.60±3.55°
Saechal	0.37 ± 0.04^{b}	0.16 ± 0.01^{b}	0.18 ± 0.01^{a}	9.03 ± 0.25^{a}	96.66±0.25a	3.30 ± 0.23^{b}	163.85 ± 4.64^{a}
Heenchal	0.36 ± 0.02^{b}	$0.23{\pm}0.03^a$	0.16 ± 0.01^{a}	9.23±0.31ª	95.20 ± 0.70^{b}	2.43±0.27°	156.20±5.17 ^b

^{1) a-c}Means (\pm standard deviation) within the same column bearing differential letters are significantly different (p < 0.05).

rheometer plate에 넣고 시료의 증발을 억제하기 위하여 저점도 실리콘 오일을 얇은 막의 형태로 도포한 후 시료를 가열하여 겔 형성을 유도하였다. 시료 가열 프로토콜은 시료의 온도를 1°C/min 속도로 40°C에서 90°C까지 상승시키고, 90°C에서 10분간 유지하였으며, 이때 형성된 전분겔 강도의 변화를 측정하였다. 시료 냉각 프로토콜은 시료의 온도를 1.5°C/min 속도로 90°C에서 5°C까지 하강시키고, 5°C에서 20분간 유지하여 노화과정의 전분겔 강도의 변화를 측정하였다. 겔 형성과정에서의 시료의 유변학적 특성은 전분겔의 선형 점탄성 구간(linear viscoelastic region)인 1 Hz의 조건에서 측정하였으며, 결과는 각 품종별 보리전분의따라 storage modulus(*G*')로 표현하였다.

통계 처리

모든 실험은 3 회 이상 반복하여 결과값을 평균값±표준편 차로 나타냈으며, 각 실험결과의 통계처리는 SAS Package (Statistic Analysis System, version 9.2(SAS Institute Inc., Cary, NC, USA))를 이용하여 분산분석(ANOVA) 후 Duncan's multiple range test로 p < 0.05 수준에서 유의적 차이를 검정하였다.

결과 및 고찰

전분의 일반성분, 전분 순도, 아밀로스 함량, 물결합력

새쌀, 새찰, 흰찰보리 전분의 일반성분, 전분 순도, 아밀로스 함량, 물결합력을 Table 1에 나타내었다. 세 종류 보리전분의 조단백질, 조지방, 조회분, 수분함량은 각각 0.36-0.48%, 0.16-0.23%, 0.16-0.18%, 9.03-9.23%로 측정되었고, 전분 순도는 95.20-96.66%로 위의 전분 추출 방법으로 순도가 매우 높은 전분을 얻었음을 알 수 있었다.

보리전분의 아밀로스 함량은 새쌀, 새찰, 흰찰보리 전분이 각각 29.38%, 3.30%, 2.30%로 나타났다. 이는 Lee et al.(2011)이 보고한 새쌀, 새찰, 흰찰보리(2008 년 산) 전분의 아밀로스 함량이 각각 21.9%, 5.9%, 5.3%로 다소 차이가 있었지만 이는 측정법 차이로 인한 것으로 사료되며, 새쌀보리 전분은 메성, 새찰, 흰찰보리 전분은 찰성의 전형적인 아밀로스 함량 값이 나타는 것을 알 수 있었다.

전분의 물결합력은 Table 1에서 보는 바와 같이 새쌀보리가 126.60±3.55%로 새찰, 흰찰보리의 163.85±4.64%, 156.20 ±5.17%보다 약 30% 가량 낮았다. 이러한 차이는 아밀로스

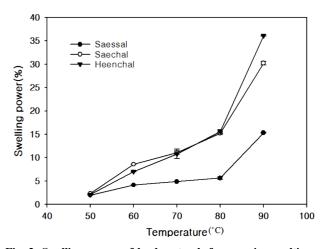


Fig. 2. Swelling power of barley starch from various cultivars.

와 아밀로펙틴의 함량 차이에 의한 것으로, 아밀로스 함량이 높은 새쌀보리 전분은 직쇄상 아밀로스 분자간에 수소결합이 형성되어 물과 결합할 hydroxyl group이 감소되었기 때문으로 판단된다(Wootton & Bamunuarachchi, 1978). 또한 Beleina et al.(1980)은 전분입자 내의 무정형과 결정형 영역의 비율차이가 물결합력에 영향을 미친다고 하였으며 결정형 보다는 무정형 영역에서 물의 흡수가 더 용이할 것으로 추측하였다. 따라서 아밀로펙틴 함량이 높은 새찰, 흰찰보리 전분은 α-1,6 결합부위인 무정형 영역이 많아 새쌀보리 전분의 물결합력보다 높게 나타난 것으로 사료된다.

전분의 팽윤력 및 용해도

전분은 수분과 함께 가열되면 입자 내 전분사슬 간의 수소결합이 파괴되어 결정형 부분의 붕괴가 일어나고, 이 과정에서 아밀로스와 아밀로펙틴의 hydroxyl group과 물분자가 수소결합을 형성하여 전분입자의 팽윤이 일어난다 (Hoover, 2001). 50°C에서 90°C까지 조사한 보리전분의 팽윤력(Fig. 2)의 경우, 50°C에서 80°C까지 온도가 증가함에따라 새쌀보리 전분은 거의 증가하지 않은 반면, 새찰, 흰찰보리 전분은 꾸준한 증가를 보였고, 80°C이상에서는 세전분 모두 급격한 증가를 보였다. 전분 입자의 팽윤 정도는 흰찰보리 전분이 가장 높았으며, 새쌀보리 전분이 새찰, 흰찰보리 전분에 비해 낮은 팽윤력을 나타냈다. 이러한 전분입자의 팽윤에 영향을 미치는 요소로는 전분입자 내 결합력(Leach et al., 1959), 입자의 크기(Vasanthan & Bhatty,

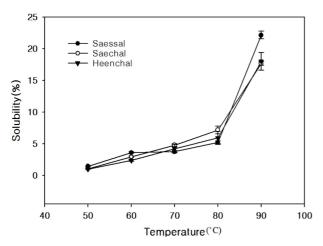


Fig. 3. Solubility of barley starch from various cultivars.

1996), 아밀로스-지질 복합체 형성(Tester & Morisson, 1990), 아밀로펙틴의 구조(Tester et al., 1993), 입자 내 전분 사슬간의 결합 정도(Hoover & Manuel, 1996) 등으로 알려져 있으며, 특히 Leach et al.(1959)은 팽윤력이 높은 전분은 전분입자내의 결합력이 약하다는 것을 보여주며, 결합정도가강한 전분은 팽윤에 대해 강하게 저항한다고 하였다. 따라서 새쌀보리 전분의 팽윤력이 상대적으로 낮게 나타난 것은 팽윤에 대한 저항 정도가 높았음을 시사하고 있으며,이러한 결과는 전술한 전분별 물결합력 결과 및 waxy>normal>high-amylose 전분의 순으로 팽윤력이 크다고 보고한 Waduge et al.(2006)의 연구결과와 일치하고 있다.

보리전분의 용해도와 온도관계는 Fig. 3에 나타내었다. 세 전분 모두 50°C에서 80°C까지 완만하게 증가했지만 품종간의 유의적인 차이는 없었고, 80°C이상의 온도범위에서 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 용해도의 정도는 새쌀보리 전분이 가장 높았고, 새찰, 흰찰보리 전분 간에는 비슷하게 나타났다. 이와 같은 결과는 Lorenz(1995)가 보고한 논문의 결과와 유사한 경향으로, 그는 보리전분의 용해도는 온도가 증가함에 따라 아밀로스가 용출되어 나오기때문에 전분의 아밀로스 함량에 비례한다고 하였다. 따라서 아밀로스 함량이 높은 새쌀보리 전분이 새찰, 흰찰보리전분보다 높은 용해도를 나타낸 것으로 사료되었다.

전분 입자의 표면형태

전분입자의 표면형태를 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 세 품종 전분은 모두 큰입자(A-granules)와 작은 입자(B-granules)로 이루어져 있었으며, 큰 입자는 타원형 내지 원형의 납작한 렌즈 형태를 띠고 있었고 작은 입자는 불규칙적인 구의 형태를 띠고 있었다. 전분 입자의 형태는 품종에 관계없이 서로 비슷한모습을 보였다. 또한 전분입자의 표면이 파괴된 것 없이매끄러워 전분 추출 과정에서의 전분 손상은 거의 없는 것

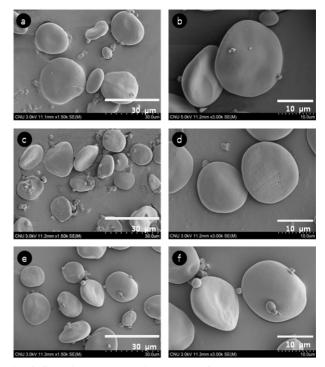


Fig. 4. Scanning electron micrographs of barley starch (a, c, e: \times 1,500; b, d, f: \times 3,000): (a, b) Saessal barley; (c, d) Saechal barley; (e, f) Heenchal barley.

Table 2. Particle size parameters of barley starch from various cultivars

	Particle size parameter (μm)				
	d (v,0.1) ¹⁾	d (v,0.5)1)	d (v,0.9)1)		
Saessal	9.30±0.20 ^{2)a}	18.07±0.16 ^a	27.82±0.13 ^a		
Saechal	7.64 ± 0.05^{b}	14.47 ± 0.13^{c}	22.83±0.33°		
Heenchal	9.18 ± 0.04^{a}	16.80±0.01 ^b	26.36 ± 0.30^{b}		

¹⁾This indicates 10^{th} , 50^{th} (median) and 90^{th} percentiles. ^{2)a-c}Means (±standard deviation) within the same column bearing differential letters are significantly different (p < 0.05).

으로 판단되었다.

전분 입자 크기분포

각 품종별 보리전분의 입자 크기 및 분포를 분석한 결과를 Table 2, Fig. 5에 나타내었다. 전분의 입자크기는 중앙값 [d(v,0.5)] 기준으로 전분 시료 중 새쌀이 18.07±0.16 μm로 가장 크게 분석되었으며, 그 다음으로 흰찰이 16.80±0.01 μm, 새찰이 14.47±0.13 μm, 정도로 다소 작았다. 보리 전분입자의크기 및 분포는 전분의 품종, 전분 추출 방법, 입자 크기분포의 측정법 등에 영향을 받으며 그에 따라 다양한 결과가 관찰되어 왔다(Vasanthan & Hoover, 2009).

입도분포 결과(Fig. 4)는 각 품종별 보리전분 모두 bimodal 형태를 나타냈다. 이는 전술한 전분입자의 표면 형 태에서도 알 수 있듯이 큰 입자(A-granules)와 작은 입자

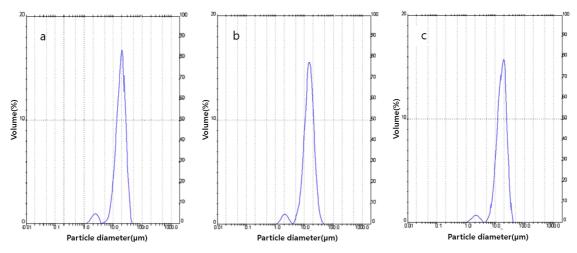


Fig. 5. Particle size distribution of barley starch (a) Saessal barley; (b) Saechal barley; (C) Heenchal barley.

Table 3. Pasting properties of barley starch from various cultivars by differential scanning calorimetry (T_0 : onset temperature, T_0 : peak temperature, T_0 : completion temperature, ΔH : enthalpy for gelatinization)

Sample	To (°C)	Tp (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)
Saessal	62.25±0.381)b	64.76±0.43°	67.67±0.74 ^b	3.90±0.35a
Saechal	63.75 ± 0.71^{a}	$67.37{\pm}0.86^a$	70.15 ± 0.69^{a}	4.84 ± 0.29^{a}
Heenchal	62.53±0.03b	66.04 ± 0.49^{b}	68.60 ± 0.49^{ab}	4.26 ± 0.79^{a}

 $^{^{1)}a\text{-c}}$ Means (±standard deviation) within the same column bearing differential letters are significantly different (p < 0.05).

(B-granules)에 의해 나타난 것으로 작은 입자는 주로 1-4 μm의 범위에 분포하고 있었고 큰 입자는 10-30 μm의 범위에서 분포하고 있었다. Jane et al.(1994)에 의하면 보리전분입자는 2-5 μm의 B-granule과 15-25 μm의 A-granule로구성되어 있으며, 이들은 서로 아밀로스와 지질 함량이 다르기 때문에(Takeda et al., 1999) 호화 특성이 다른 것으로 밝혀져 있다(Sahlstrom et al., 2003). 전분 입자의 크기에 따라 이화학적인 특성과 제품의 가공적성에 영향을 미치므로, 입자의 크기를 정확히 파악하는 것은 매우 중요하다고 보고되었다(Rasenack & Muller, 2004). 또한 용해도, 수용액 상에서의 분산 안정도 등을 포함한 물리적인 특성에 영향을 미치는 중요한 요소로 밝혀져 있다(Lee et al, 2008).

시차주사열량계 분석

DSC 분석을 통한 보리전분의 열적특성을 Table 3, Fig. 6에 나타내었다. 전분의 호화개시온도는 전분입자의 미세구조가 붕괴되는 시점을 나타내며 이는 아밀로스 함량, 전분입자의 크기 분포 및 아밀로펙틴의 분자 구조 차이 등에 영향을 받는다(Hoover & Vasanthan, 1994). Table 3에 의하면 새쌀보리 전분의 호화개시온도(T_0)는 62.25° C, 새찰보

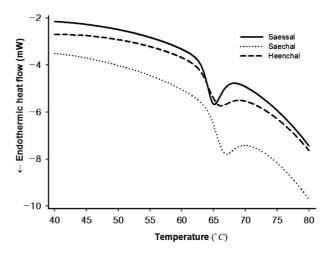


Fig. 6. Differential scanning calorimetry thermograms of barley starch from various cultivars.

리 및 흰찰보리 전분은 각각 63.75° C, 62.53° C이었으며, 호화 정점온도 (T_p) 는 새쌀, 새찰, 흰찰보리 전분이 각각 64.76° C, 67.37° C, 66.04° C로 측정되었고, 호화종결온도 (T_c) 는 새쌀, 새찰, 흰찰보리 전분이 각각 67.67° C, 70.15° C, 68.60° C로 측정되었다. 이 결과는 대체로 찰성 전분의 열적 호화특성이 메성 전분에 비해 높게 나타난 것으로, 외국산 보리전분 normal(메성)종, waxy(찰성)종의 T_0 가 각각 $52.0-61.4^{\circ}$ C, $54.5-61.3^{\circ}$ C, T_p 가 각각 $58.1-65.3^{\circ}$ C, $61.8-65.5^{\circ}$ C, T_c 가 각각 $62.7-74.4^{\circ}$ C, $73.8-81.8^{\circ}$ C였음을 보고한 Vasanthan & Hoover (2009)의 연구 결과와 대체로 유사한 경향이었다. 이는 메성 전분에 비해 상대적으로 높은 아밀로펙틴 함량을 갖는 찰성 전분이 더 많은 결정형 영역을 갖기 때문에 구조적인 안정성을 부여하기 때문으로 사료되었다(Barichello et al., 1990); Leszkowiat et al., 1990).

전분이 호화되기 위해 필요한 열에너지인 호화엔탈피 $(\Delta H(J/g))$ 는 새쌀, 새찰, 흰찰보리 전분이 각각 3.90, 4.84,

Table 4. Paste viscosities of barley starch from various cultivars (PV: peak viscosity, BV: breakdown viscosity, TV: trough viscosity, FV: final viscosity, SV: setback viscosity, PT: peak time, PST: pasting temperature)

Sample	Paste viscosity (cP)						
Sample	PV	BV	TV	FV	SV	PT (min)	PST (°C)
Saessal	2,622±36 ^{1)c}	1,618±40°	1,005±44ª	2,548±25ª	1,539±41ª	5.76±0.04ª	92.37±0.48ª
Saechal	3,634±41ª	$3,073\pm38^{a}$	564±37 ^b	1,003±23 ^b	466±33 ^b	2.40 ± 0.02^{b}	69.76 ± 0.04^{b}
Heenchal	$3,188\pm32^{b}$	$2,851\pm40^{b}$	366±36°	763±30°	422±37 ^b	2.28 ± 0.02^{c}	69.33 ± 0.07^{b}

 $^{^{1)}ac}$ Means (±standard deviation) within the same column bearing differential letters are significantly different (p < 0.05).

4.26(J/g)으로 찰보리 전분이 높았고, 새쌀보리 전분이 낮은 것으로 분석되었다. 이는 메성 전분이 찰성 전분에 비해 대체로 낮은 호화엔탈피를 나타내었음을 보고한 Kim et al.(1994)의 연구결과와 잘 일치하고 있다. 찰성 전분의 경우 아밀로스 함량이 높은 메성 전분보다 분자 구조간 결합력과 결정성이 강하다고 보고되었으며(Kang et al., 2004), 이는 새쌀보리 전분에 비해 상대적으로 높은 호화엔탈피 값을 나타내는 새찰, 흰찰보리 전분의 결정형 영역이 더 견고함을 시사하고 있다.

전분 현탁액의 점도 특성

각 품종별 보리전분 현탁액의 가열 중 점도 특성값을 Table 4에 나타내었다. Table 4에 의하면 호화온도(PST)는 새쌀보리 전분(92.37°C)이 새찰, 흰찰보리 전분(69.76°C, 69.33°C)에 비 해 높게 나타났다. 이는 Brabender Visco-Amylograph를 사용 하여 진행한 Kim et al.(1994)의 국내산 보리전분의 점도특성 변화와 유사한 경향으로, 이들은 메성인 무등쌀보리와 찰 성인 찰쌀보리의 호화온도가 각각 84℃, 61.5℃이었음을 보고하였다. 이는 전분입자가 팽윤에 강한 저항특성을 나 타내기 때문이며, 따라서 새쌀보리 전분의 높은 호화온도 는 전술한 새쌀보리 전분의 낮은 팽윤력에 기인한 것으로 사료된다(Kim et al., 1994). 최고점도(PV)는 새쌀보리 전 분이 2,622 cP이었고 새찰, 흰찰보리 전분은 각각 3,634 cP, 3,188 cP로 분석되었다. 새쌀보리 전분에 비해 팽윤력이 높 은 새찰, 흰찰보리 전분 현탁액은 온도의 증가와 더불어 더 욱 팽윤하기 때문에 전분입자들 사이의 간격이 좁아지고, 이 로 인해 전단력이 가해질 경우 전분입자들 간의 마찰이 증 가하여 높은 점도가 나타나게 된다. 최고점도와 95°C에서 9 분간 유지했을 때 나타나는 최저점도(TV)간의 차이를 나타 내는 구조파괴점도(BV)는 새찰, 흰찰보리 전분이 새쌀보리 전분에 비해 약 2 배 가량 높게 측정되어 팽윤된 전분입자 가 새쌀보리 전분보다 열이나 전단력에 더 쉽게 붕괴됨을 알 수 있다. 노화점도(SV) 및 최종점도(FV)는 새쌀보리 전분 이 새찰, 흰찰보리 전분에 비하여 각각 3.5 배, 2.5-3.5 배 정 도 높게 나타났다. 따라서 찰보리의 노화도는 메보리에 비하 여 현저히 낮을 것으로 추정된다.

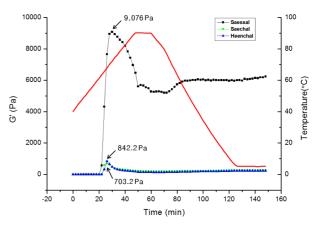


Fig. 7. Changes in the gel strength (G') of barley starch from various cultivars during temperature sweep. ——, temperature.

전분겔의 강도

Controlled Stress Rheometer를 이용한 측정은 smalldeformation oscillatory measurement로 겔 구조의 파괴를 유 도하지 않는 비파괴적(non-destructive) 방법으로 알려져 있으 며(Ross-Murphy, 1984), 따라서 겔 형성과정 중 시료의 유변 학적 특성변화를 분자구조 차원에서 검토가 가능하다. 품 종별 보리전분 현탁액의 가열과 냉각에 따른 저장탄성률 (G')의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 겔 강도가 증가하기 시작하여 최고의 겔 강도를 나타내는 온도범위는 새쌀, 새 찰, 흰찰보리 전분이 각각 63.5-72.2℃, 63.5-67.8℃, 66.1-68.1℃로 측정되었다. 이 온도범위에서 전분의 호화에 따라 용출된 아밀로스 분자들은 3차원 망상구조를 형성하고 (Hennig et al., 1976; Eliasson, 1985; Tester & Morrison, 1990) 여기에 팽윤된 전분입자들이 강하게 결합하면서 겔 강도가 증가하며(Ring, 1985), 이는 전분의 아밀로스 함량 에 크게 영향을 받는다(Vasanthan & Bhatty, 1996). 따라서 전분겔 강도는 아밀로스 함량이 높은 새쌀보리 전분이 9,076 Pa로 새찰 및 흰찰보리 전분에 비해 약 10-13 배 정도 현저히 높은 겔 강도를 나타내었다(새찰보리 전분: 703.2 Pa, 흰찰보리 전분: 842.2 Pa). 전분겔의 최대강도 이후 가열에 따라 세 품종의 보리전분 모두 겔 강도는 감소하였다. 이 는 가열이 지속되는 동안 겔 구조의 붕괴로 인한 것이며 (Tsai et al., 1997), Eliasson(1986)에 따르면 이 붕괴는 팽 윤된 전분입자 내부의 결정형 영역의 'melting'에 의한 것

이라 하였다. 90°C에서의 유지과정 및 5°C까지의 냉각과정에서는 세 전분 모두 겔 강도가 지속적으로 감소하다가 80°C-85°C 이후의 냉각범위에서 겔 강도가 완만하게 증가하였다. 이는 냉각과정 중 아밀로펙틴 사슬의 결합으로 인한 결정화도의 증가(Ahmad & Williams, 1999) 및 용출된아밀로스에 의해 겔 구조가 더 견고해지기 때문인 것으로추정된다(Lii et al., 1996). 따라서 전분겔의 물성과 관련하여 Table 4 및 Fig. 7로부터 다음과 같이 결론지을 수 있다. 새쌀보리 전분은 높은 강도의 겔을 형성하는 반면 노화되기 쉬우며, 찰보리 전분(새찰 및 흰찰보리 전분)은 겔강도는 낮으나 쌀보리 전분에 비해 현저히 낮은 노화 특성을 나타낼 것으로 사료되었다.

요 약

본 연구는 국내산 쌀보리(새쌀, 새찰, 흰찰보리) 전분의 이화학적 특성 및 이들 전분 현탁액의 가열에 따른 호화 양상 및 레올로지 특성에 대해 연구하였다. 새쌀보리 전분 은 아밀로스 함량이 새찰 및 흰찰보리 전분에 비해 높았으 며, 물결합력은 낮았다. 팽윤력은 전반적으로 새쌀보리 전 분이 새찰 및 흰찰보리 전분에 비해 낮았고 80℃ 이상의 고온에서 급격히 증가하는 특성을 보인 반면, 새찰 및 흰찰 보리 전분은 온도의 증가와 더불어 일정하게 증가하였다. 용해도는 새쌀보리 전분이 새찰 및 흰찰보리 전분에 비해 낮았으며, 세 전분 모두 80°C 이상의 고온에서 급격히 증 가하였다. 전분 입자의 표면형태는 품종에 관계없이 모두 납작한 원형의 큰 입자와 불규칙적인 구의 형태인 작은 입 자로 이루어져 있었다. 전분의 입도분포는 세 품종 모두 큰 입자 및 작은 입자로 구성되어 나타나는 bimodal 분포 를 나타냈다. DSC 분석을 통한 전분의 열적특성에 있어서 새쌀보리 전분의 To가 62.25℃로 새찰(63.75℃) 및 흰찰보 리 전분(62.53°C)에 비해 낮았으며, 호화온도 범위(To-T_c)는 새찰, 흰찰, 새쌀보리 전분 순으로 높게 나타났다. RVA 및 small-deformation measurement로 부터 새쌀보리 전분은 높 은 강도의 겔을 형성하는 반면에 노화되기 쉬우며, 찰보리 전분(새찰 및 흰찰보리 전분)은 겔 강도는 낮으나 쌀보리 전분에 비해 현저히 낮은 노화특성을 나타낼 것으로 사료 되었다.

감사의 글

본 논문은 농촌진흥청 공동연구사업(과제번호 PJ008242) 의 지원에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

Ahmad FB, Williams PA. 1999. Effect of sugars on the thermal

- and rheological properties of sago starch. Biopolymers. 50: 401-412.
- Andersson AAM, Andersson R, Åman P. 2001. Starch and by-products from a laboratory-scale barley starch isolation procedure. Cereal Chem. 78: 507-513.
- AOAC. 1990. Official Method of Analysis 15th ed. Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, USA.
- Barichello V, Yada RY, Coffin RH, Stanley DW. 1990. Low temperature sweetening in susceptible and resistant potatoes: Starch structure and composition. J. Food Sci. 55: 1054-1059.
- Beleina A, Varriano-Marston E, Hoseney RC. 1980. Characteristics of starch from pearl millets. Cereal Chem. 57: 300-303.
- Chang YH, Lim ST, Yoo BS. 2001. Effect of sucrose on the rheological properties of corn starch. Korean J. Food Sci. Technol. 33: 700-705.
- Choi HM, Yoo BS. 2007. Dynamic rheological properties of hydroxypropylated rice starches during the aging process. Korean J. Food Sci. Technol. 39: 584-547.
- Czuchajowska Z, Klamczynski A, Paszczynska B, Baik BK. 1998. Structure and Functionality of Barley Starches. Cereal Chem. 75: 747-754.
- Eliasson AC. 1986. Viscoelastic behavior during the gelatinization of starch I. Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. J. Texture Stud. 17: 253-265.
- Hsu S, Lu S, Huang C. 2000. Viscoelastic changes of rice starch suspensions during gelatinization. J. Food Sci. 65: 215-220.
- Henning VHJ, Lechert H, Goemann W. 1976. Examination of swelling mechanism of starch by pulsed NMR method. Starch/ Starke. 28: 10-14.
- Hopkins RH, Murray RH, Lockwood AR. 1946. The β-amylase of barley. J. Biochem. 40: 507-512.
- Hoover R. 2001. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: A review. Carbohyd. Polym. 45: 253-267.
- Hoover R, Manuel H. 1996. The effect of annealing on the physicochemical properties of legume starches. In: Agri-Food quality: An interdisciplinary approach. Fenwick GR, Hedley C, Richards RS, Khokhar S (eds). Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 157-162.
- Hoover R, Vasanthan T. 1994. The flow properties of native, heat-moisture treated and annealed starches from wheat, oat, potato and lentil. J. Food Biochem. 18: 67-82.
- Jane J, Kasemsuwan T, Leas S, Zobel HF, Robyt JF. 1994. Anthology of starch granule morphology by scanning electron microscopy. Starch/Starke. 46: 121-129.
- Juliano BO. 1971. A simplified assay for milled rice amylose. Cereal Sci. Today. 16: 334-338.
- Kang HJ, Seo HS, Hwang IK. 2004. Comparison of gelatinization and retrogradation characteristics among endosperm mutant rices derived from Ilpumbyeo. Korean J. Food Sci. Technol. 36: 879-884.
- Kim YS, Lee YT, Seog HM. 1999. Physicochemical properties from waxy and non-waxy hull-less barleys. J. Korean Soc. Agric, Chem. Biotechnol. 42: 240-245.
- Leach HW, McCowen LD, Schoch TJ. 1959. Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility patterns of various starches. Cereal Chem. 36: 534.
- Lee JE, Jun JY, Kang WS, Lim JD, Kim DE, Lee KY, Ko SH.

- 2008. Effect of particle size on the solubility and dispersibility of endosperm, bran, and husk powders of rice. Food Sci. Biotechnol. 17: 833-838.
- Leszkowiat MJ, Yada RY, Coffin RH, Stanley DW. 1990. Starch gelatinization in cold temperature sweetening resistant potatoes. J. Food Sci. 55: 1338-1340.
- Lii CY, Tsai ML, Tseng KH. 1996. Effect of amylose content on the rheological property of rice starch. Cereal Chem. 73: 415-420
- Lorenz K. 1995. Physicochemical characteristics and functional properties of starch from a high β-glucan waxy barley. Starch/ Starke. 47: 14-18.
- Macgregor AW, Fincher GB. 1985. Enzymatic quantification of (1-3),(1-4) β-D-glucan in barley and malt. J. I. Brewing. 91: 285-295.
- Medcalf DF, Gilles KA. 1965. Wheat starches. I. comparison of physicochemical properties. Cereal Chem. 42: 558-568.
- Park MW, Cho CH, Kim HB. 1978. A study of amylose content, water absorption and gelatinization characteristics of barley varieties. J. Korean Soc. Crop. Sci. 23: 88-98.
- Prentice N, Bable S, Faber S. 1980. Enzymatic analysis of β-D-glucans in cereal grains. Cereal Chem. 57: 198-202.
- Ranhotra GS, Gelroth JA, Astroth K, Batty RS. 1991. Relative lipidemic responses in rats fed and oat meals and their fractions. Cereal Chem. 68: 548-551.
- Rasenack N, Muller BW. 2004. Micron-size drug particles; common and novel micronization technique. Pharm. Dev. Technol. 9: 1-13.
- Ring SG. 1985. Some studies on starch gelation. Starch/Starke. 37: 80-83.
- Ross-Murphy SB. 1984. Rheological methods. In: Biophysical methods in food research. Chan HWS (Ed). Blackwell Scientific Publications, London, UK, pp. 138-199.
- Sahlstrom S, Baevre AB, Brathen E. 2003. Impact of starch properties on hearth bread characteristics. II. Purified A- and B granule fractions. J. Cereal Sci. 37: 285-293.

- Schoch TJ. 1964. In Methods in Carbohydrate Chemistry: Swelling power and solubility of granules starches. Academic Press, New York, USA, p. 106-108.
- Sevenou O, Hill SE, Farhat JR, Mitchell JR. 2002. Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. Int. J. Biol. Macromol. 31: 79-85.
- Song E, Shin MS. 1991. Physicochemical properties of naked barley starches. J. Korean Agric. Chem. 34: 94-101.
- Song Y, Jane J. 2000. Characterization of barley starches of waxy, normal, and high amylose varieties. Carbohyd. Polym. 41: 365-377.
- Takeda Y, Takeda C, Mizukami H, Hanashiro I. 1999. Structures of large, medium and small starch granules of barley grain. Carbohyd. Polym. 38: 109-114.
- Tsai ML, Li CF, Lii CY. 1997. Effects of granular structures on the pasting behaviors of starches. Cereal Chem. 74: 750-757.
- Tester RF, Morrison WR. 1990. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effect of amylopectin, amylose and lipids. Cereal Chem. 67: 551-557.
- Tester RF, Morrison WR, Schulman AH. 1993. Swelling and gelatinization of cereal starches. V. Riso mutants of bomi and carlsberg II barley cultivars. J. Cereal Sci. 17: 1-9.
- Vasanthan T, Bhatty RS. 1996. Physicochemical properties of small-and large-granule starches of waxy, regular, and high-amylose barleys. Cereal Chem. 73: 199-207.
- Vasanthan T, Hoover R. 2009. Barley Starch: Production, properties, modification and uses. In: Starch: Chemistry and Technology, 3rd. Whistler RL, Bemiller JN (eds). Academic Press, London, UK, p. 607.
- Waduge RN, Hoover R, Vasanthan T, Gao J, Li J. 2006. Effect of annealing on the structure and physiochemical properties of barley starches of varying amylose content. Food Res. Int. 39: 59-77.
- Wootton M, Bamunuarachchi A. 1978. Water binding capacity of commercial produced native and modified starches. Starch/ Starke. 30: 306-309.