

## 고구마전분의 산처리 특성과 산분해 잔사의 구조적 특성

김성란 · 안승요

서울대학교 식품영양학과

**초록** : 분질 고구마인 수원 147과 점질인 황미로부터 전분을 분리하고 산가수분해 특성 및 X-ray 회절도를 통해 내부결합력 및 결정강도를 비교하였으며 겔크로마토그래피를 통해 산분해 잔사의 구조적 특성을 조사하였다. 수원 147이 황미보다 산가수분해에 강한 저항성을 보였으며 생전분의 결정화도와 산처리에 따른 전분들의 상대적 결정화도의 증가는 수원 147이 더 크게 나타났다. 산처리에 의하여  $\beta$ -Amylolysis limit(%)는 점차 증가하였으며 겔크로마토그래피로 용출되는 분자크기가 크게 감소했다. 산분해 잔사는 중합도(DP) 25와 DP 15 부근의 2개의 peak로 분획되었다. Debranching 한 후의 분획은 DP 15 부근의 단일 peak로 나타났고 peak의 DP에서 분질과 점질간 차이가 나타났다(1992년 4월 20일 접수, 1992년 5월 16일 수리).

고구마는 품종에 따라 가열 후 텍스처의 차이를 나타내며 분질과 점질로 구분된다. 고구마의 텍스처와 전분특성과의 관계를 밝히려는 여러 연구에서 분질고구마 전분은 점질에 비해 팽윤력과 용해도가 낮고 호화에 필요한 수분량 및 온도가 높으며,<sup>1)</sup> 산분해에 대한 저항성과 X-선 회절에 의한 결정화도에 있어서 분질과 점질간 뚜렷한 차이가 있다고 보고되었다.<sup>2)</sup>

온화한 산처리에 의해서 전분입자의 비결정성 부분이 먼저 분해되어 가용화되고 결정성 부분은 글루코오스 사슬이 일정하게 배열되어 있어서 내산성이 있으므로 남는다. 이 내산성 부분이 전분입자의 결정성 부분에 해당한다는 사실에 의하여 French 등<sup>3)</sup>과 Robin 등<sup>4)</sup>은 전분의 미세구조를 제안하였고 Biliaderis 등,<sup>5)</sup> Komiya와 Nara,<sup>6)</sup> Kainuma 및 French<sup>7)</sup>는 결정성 영역의 특성을 연구하였다.

본 연구에서는 분질과 점질 고구마간의 텍스처 및 결정성의 차이를 나타내는 전분립의 분자구조적 특성을 살펴보기 위하여, 분질 고구마인 수원 147과 점질 고구마인 황미로부터 전분을 분리하고 산가수분해 특성 및 산처리 전분의 이화학적 특성변화를 비교하였으며, 산분해 잔사의 겔크로마토그래피를 시험하였다.

질고구마인 황미와 분질고구마인 수원 147을 사용하였으며, 각 고구마 전분은 알칼리 침지법<sup>8)</sup>으로 제조하였다.

### 산처리 전분의 제조 및 산가수분해를 측정

전분의 산처리(Lintnerization)는 Biliaderis 등<sup>5)</sup>의 방법에 따라 전분을 2.2 N 염산 40 ml/로 35 °C 항온수조에서 실시하였으며 산처리 기일이 2, 4, 6, 8, 12, 18, 22, 30일 경과된 때 항온수조에서 경시적으로 플라스크를 꺼내어 3000 rpm에서 30분간 원심분리하였다. 침전된 불용성 잔사는 증류수와 에탄올로 씻어주면서 Micro glass fiber filter(0.7  $\mu$ m pore size)로 여과한 후 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 넣은 진공 데시케이터에서 건조하여 시료로 사용하였다.

원심분리한 상정액은 여과액과 합쳐 250 ml/로 정용한 후, 페놀황산법<sup>9)</sup>을 이용하여 용액 중의 총당량을 측정하고 Robin 등<sup>4)</sup>의 방법에 따라 가수분해율과 겔보기 반응속도상수를 계산하였다.

### 산처리 전분의 형태 변화

생전분과 산처리한 전분의 형태 및 표면구조를 주사 전자현미경(JEOL JSM-35 SEM)으로 1500배 확대하여 관찰하였다.

### 산처리 전분의 아밀로오스 함량과 요오드 반응 변화

산처리 전분의 아밀로오스 함량은 Williams 등<sup>10)</sup>의 비색법에 의하여 측정하였으며, 산처리 전분의 요오드

## 재료 및 방법

### 재료

1988년 농촌진흥청 무안 작물시험장에서 수확된 점

복합체 형성 반응은 Williams 등<sup>10)</sup>의 방법에 따라 발색시킨 후 Double Beam Spectrophotometer(Shimazu, Model UV-200)을 이용하여 가시부에서의 최대 흡수파장( $\lambda_{max}$ )과 680 nm에서의 흡광도로 측정하였다.

**산처리 전분의 팽윤력 변화**

산처리 전분 10 mg에 5 ml의 증류수를 첨가하고 80 °C의 항온수조에서 교반시켜 30분간 팽윤시킨 후 0.5 ml의 Blue dextran(Pharmacia, Mw  $2 \times 10^6$ , 5 mg/ml)을 첨가하여 혼합하고 1500×g에서 5분간 원심분리하였다. 상침액을 취하여 620 nm의 흡광도를 측정하고 Richard 및 William<sup>11)</sup>의 식에 따라 Swelling Factor(SF<sub>80</sub>)를 구하였다.

**산처리 전분의 X-선 회절도와 결정화도**

X-선 회절도는 X-ray diffractometer(Rigaku Co. Japan)를 이용하여 Target Cu-K $\alpha$ , Filter Ni, Scanning speed 4°/min, Chart speed 4 cm/min, Full scale range 1000 cps로 회절각도(2 $\theta$ ) 40°~5°까지 회절시켜 측정하였으며 상대적인 결정화도는 Komiya와 Nara<sup>6)</sup>의 방법에 따라 계산하였다.

**산처리 전분의  $\beta$ -amylolysis limit(%)**

Biliaderis 등<sup>12)</sup>의 방법에 따라 생전분과 산처리 전분 각 4 mg을 0.1 N 아세트산 완충액(pH 4.8) 3 ml에 녹인 후  $\beta$ -Amylase 300 units를 첨가하고 37 °C 항온수조에서 반응시켰다. 이 반응용액중 총당의 함량과 환원당량을 각각 페놀-황산법<sup>9)</sup>과 Somogyi-Nelson법<sup>13)</sup>으로 정량하여 총당량 중의 환원당량의 비(%)로  $\beta$ -amylolysis limit(%)를 계산하였다.

**산처리 전분의 겔 크로마토그래피**

Maniñgat와 Juliano<sup>14)</sup>의 방법에 따라 4일 및 30일간 산처리한 전분 각 10 mg에 0.1 N 아세트산 완충액(pH 4.8) 4 ml를 가하여 녹인 후 5 mg에 해당하는 시료량을 Sephadex G-50 column(2.5 cm×100 cm)에 주입하여 0.02% Sodium Azide를 포함하는 인산완충액(pH 7.0)으로 용출시켰다.

또한 위의 산처리 전분용액에 Enterobacter Pullulanase(EC 3.2.1.41, Sigma Chemical Co.) 2 units를 가하여 37 °C에서 48시간 반응시킨 다음 끓는 수조에서 30분간 가열하여 반응을 종결시켰다. 이 효소처리한 시료 중 5 mg에 해당하는 양을 Shphadex G-50 column에 주입하여 용출시켰다. 각 분획을 4 ml씩 받아 총당량은 페놀-

황산법<sup>9)</sup>으로, 환원당은 Somogyi-Nelson법<sup>13)</sup>으로 구하였고, 각 분획의 중합도는 총당량을 환원당량으로 나누어 구하였다.

**결과 및 고찰**

**산 가수분해 특성**

고구마전분을 산처리한 결과 Fig. 1, Table 1과 같이 두 전분 모두 8일을 경계로 다른 기울기를 보이는 두 단계 산 가수분해 반응을 나타내었으며 수원 147이 황미보다 산 가수분해에 대한 강한 저항성을 보였다.

Fig. 1로부터 구한 가수분해 반응속도상수는 특히 초기 반응속도상수  $k_1$ 에서 큰 차이가 났으며 수원 147이  $5.91 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ , 황미가  $7.16 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ 로서 쌀<sup>15)</sup>과 두류 전분<sup>5)</sup> 보다 낮은 값을 보였다. 신<sup>1)</sup>도 분질인 원기가  $7.07 \times 10^{-2} \text{ day}^{-2}$ , 점질인 천미가  $7.66 \times 10^{-2} \text{ day}^{-1}$ 로서 점질 고구마의 가수분해 속도가 빠름을 보고하였다. Biliaderis 등<sup>5)</sup>에 의하면 산 가수분해 속도상수는 주로 입자의 구성 및 결정성의 영향을 받으며, 호화온도 및 Branching 정

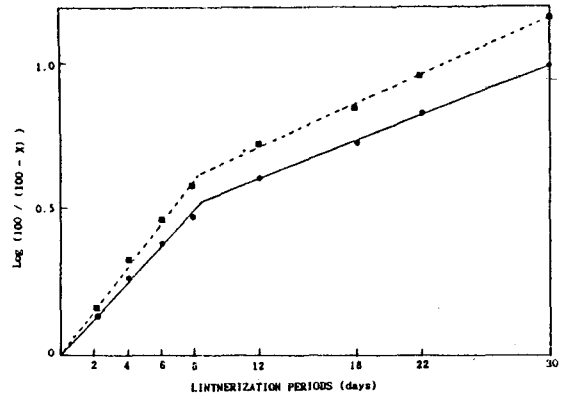


Fig. 1. Hydrolysis of Suwon 147 (●—●) and Hwangmi (■—■) sweet potato starches plotted as Log (100/(100-x)) vs. Lintnerization period. x : Degree of hydrolysis

Table 1. Lintnerization characteristics of sweet potato starches

Variety	Apparent hydrolysis rate constant	
	$k_1 \times 10^2 (\text{day}^{-1})$ first step	$k_2 \times 10^2 (\text{day}^{-1})$ second step
Suwon 147	5.91	2.22
Hwangmi	7.16	2.50

도를 표시하는 아밀로펙틴의 짧은 사슬 대 긴 사슬의 비가 k값과 중요한 상관관계를 갖는다고 하였다.

높다고 보고하였다.

산가수분해 시간에 따른 요오드반응 특성변화는 Ta-

**산처리 전분의 형태**

산처리한 수원 147과 황미 전분입자의 형태는 Fig. 2와 같다. 산처리 기일이 증가할수록 전분의 변형정도는 가수분해 속도가 빠른 황미가 더 심하였으며 산처리 12일 이후에는 전분입자의 형태가 거의 없어졌다. 수원 147 전분은 가수분해된 전분립들이 덩어리를 이루고 엉겨있고 부분적으로 가수분해된 입자형태가 보였으나 황미전분은 모두 덩어리를 이루고 입자형태가 거의 없었다. 신<sup>1)</sup>은 분질보다 점질 고구마 전분에서 가수분해시 복굴절성 소실이 빠르고 전분의 형태변화도 더 심하게 영감을 보고하였다.

**산처리 전분의 아밀로오스 함량과 요오드 반응 변화**

산처리전분의 가수분해 시간에 따른 아밀로오스 함량 변화는 Table 2와 같다. 두 전분 모두 산처리 초기에 아밀로오스 함량이 현저히 감소하였으며 산처리 기일이 증가할수록 극소량의 값을 보였다. 산처리에 따른 아밀로오스 함량 감소는 수원 147에서 더 컸으며 산처리 30일 후에 남아있는 아밀로오스의 양은 수원 147이 전체 아밀로오스량의 1.25%, 황미가 3.77%였다. 신<sup>1)</sup>과 임 등<sup>2)</sup>의 결과에서도 산 저항성은 분질 고구마 전분이 크지만 산처리 후 남아있는 아밀로오스의 양은 분질보다 점질이

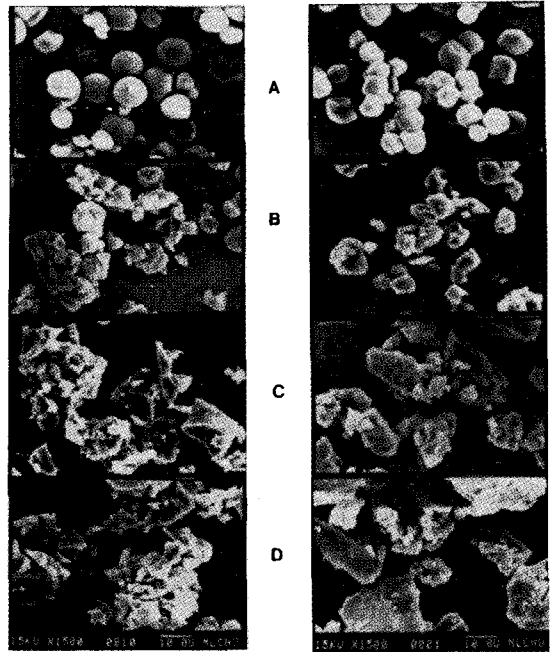


Fig. 2. SEM photo micrographs of Lintnerized sweet potato starches. A : Raw, B : 4 days, C : 12 days, D : 30 days, Left : Suwon 147, Right : Hwangmi

Table 2. Changes in amylose contents and characteristics of iodine-stained lintnerized sweet potato starches

Variety	Hydrolysis period(day)	Extent of hydrolysis %	$\lambda_{max}$ (nm)	Absorbance at $\lambda_{max}$	Absorbance at 680 nm	Amylose content (%)
Suwon 147	0	0	610.4	0.449	0.435	22.4
	2	24.38	555.0	0.100	0.044	2.89
	4	46.84	525.0	0.090	0.022	1.34
	6	58.34	520.0	0.079	0.020	1.34
	8	65.46	518.0	0.061	0.012	0.67
	12	74.76	508.0	0.050	0.010	0.31
	22	84.88	507.0	0.051	0.010	0.28
	30	89.75	507.0	0.050	0.010	0.28
Hwangmi	0	0	614.5	0.440	0.430	21.9
	3	30.76	552.0	0.100	0.040	2.48
	4	53.44	527.0	0.090	0.029	1.86
	6	65.01	521.0	0.070	0.020	0.98
	8	72.92	519.0	0.062	0.020	0.83
	12	81.01	519.0	0.060	0.019	0.83
	22	88.13	517.0	0.060	0.018	0.83
	30	93.21	514.0	0.060	0.015	0.83

ble 2와 같이 산가수분해가 진행되면서 최대 흡수파장이 610 nm에서 510 nm 쪽으로 이동되고 흡광도가 급격히 감소하였다. 산분해 잔사의  $\lambda_{max}$ 는 수원 147보다 황미에서 더 높게 나타났으며 blue value(absorbance at 680 nm)도 황미가 더 컸다. 임 등<sup>2)</sup>의 결과에서도 분질 고구마 산분해 잔사의  $\lambda_{max}$  및 흡광도 감소가 점질보다 더 크며 최종  $\lambda_{max}$  및 흡광도는 분질보다 점질이 높음을 보고하였다.

**산처리 전분의 팽윤력 변화**

산가수분해 시간에 따른 팽윤력의 변화는 Fig. 3과 같다. 생전분의 팽윤력은 김 등<sup>16)</sup>의 보고에서와 같이 황미가 수원 147보다 컸으며 가수분해가 시작되면 두 전분 모두 초기에 팽윤력이 급격히 소실되었다. 가수분해 속도가 빠른 황미가 수원 147보다 팽윤력 소실 속도가 컸으며, 황미는 산가수분해 3일(Hydrolysis ratio 42.1%)에, 수원 147은 산가수분해 4일(Hydrolysis ratio 46.8%)에 팽윤력이 0으로 감소하였다. 팽윤력이 산처리 초기에 급격히 소실되는 것으로 보아 Granule Crystallinity와 Amylopectin Intact Structure가 팽윤에 중요하다는 것<sup>13)</sup>을 알 수 있다.

**전분의 X-ray 회절도**

산처리에 따른 전분의 X-선 회절도는 Fig. 4와 같으며 생전분과 산처리 전분의 상대적 결정화도는 Table 3에 나타내었다.

생전분의 회절양상은 수원 147이 A형( $2\theta : 14.9^\circ, 17^\circ, 17.7^\circ, 23.0^\circ$ )을, 황미가 Ca형( $2\theta : 5.3^\circ, 14.8^\circ, 16.9^\circ, 22.4^\circ$ )을 나타냈다. 산처리 전분들은 생전분의 X-ray 회절양

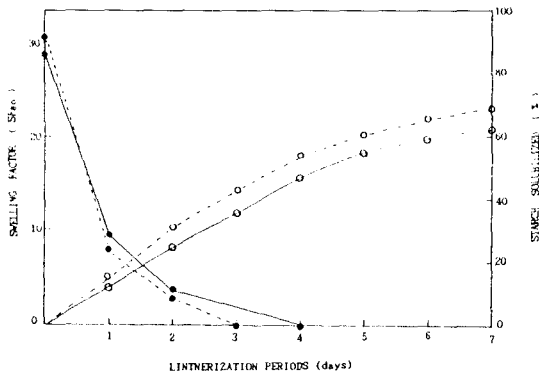


Fig. 3. Swelling factor (closed symbols) and starch solubilized (open symbols) from sweet potato starches. — : Suwon 147, --- : Hwangmi

상을 그대로 유지하면서 산처리가 진행됨에 따라 peak가 점점 예리해졌고 비결정 부분의 가수분해로 상대적인 결정화도가 증가하였다. 생전분의 결정화도 및 산처리 전분들의 상대적 결정화도 증가는 수원 147이 더 크게 나타났고 분질 고구마 전분의 결정화도가 더 클 것이라는 연구결과<sup>12)</sup>와 일치하였다.

생전분 및 산처리 전분의 시간에 따른 X-ray 회절양상의 변화를 살펴보면 각 Peak의 예리해짐과 함께  $2\theta, 17.7^\circ$ 의 peak가  $16.7 \sim 17^\circ$ 의 Peak만큼 강화되었고  $2\theta, 11^\circ, 26.3^\circ, 30^\circ$ 에서의 미약하던 Peak 강도가 강해지는 것을 볼 수 있는데 이는 수원 147에서 더욱 뚜렷이 보이고 있다.

**산처리 전분의  $\beta$ -amylolysis limit(%)**

산처리 전분의  $\beta$ -amylase 분해한도는 Table 3과 같다. 생전분의  $\beta$ -Amylase 분해한도는 두 품종간 차이가 없었으며 산처리 전분은 수원 147이 더 높은  $\beta$ -Amylase 분해한도를 보였다. 이것은 산가수 분해율의 차이 때문

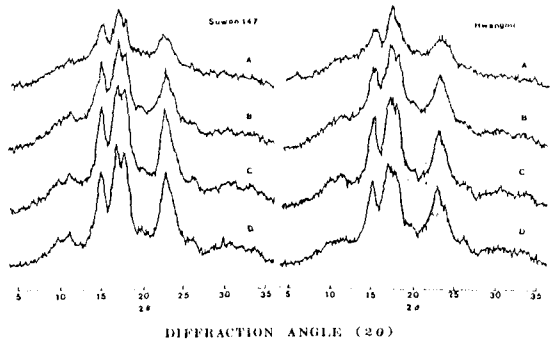


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of lintnerized sweet potato starches. A : Raw, B : 4 days, C : 12 days, D : 30 days, Left : Suwon 147, Right : Hwangmi

Table 3. Characteristics of acid-treated sweet potato starches

Starch		$\beta$ -Amylolysis limit (%)	Relative crystallinity ratio
Suwon 147	Native	62.88	1.00(0.385)
	Lint. 4 days	75.30	1.29(0.496)
	Lint. 30 days	87.30	1.66(0.639)
Hwangmi	Native	62.12	1.00(0.348)
	Lint. 4 days	72.46	1.25(0.437)
	Lint. 30 days	86.81	1.44(0.502)

으로 보이며, 모두 Maniñgat과 Juliano<sup>14)</sup>의 75~80%(rice starch), Biliaderis<sup>5)</sup>의 69~98%(legume starch)의 보고와 비슷한 값을 나타내었다. 산처리에 의해  $\beta$ -amylolysis limit(%)는 점차 증가하였는데 이는 Branched polysaccharide 분자의 분해도 함께 일어남을 뜻한다.<sup>15)</sup>

**산처리 전분의 겔 크로마토그래피**

산가수분해 시료중 약 50%의 가수분해를 받은 4일 산처리 전분과 약 90%의 가수분해를 받은 30일 산처리 전분을 선택하여 겔 크로마토그래피를 시험하였으며,

Sephadex G-50에 의한 용출분포는 Fig. 5~6과 같이 각 분획의 특성은 Table 4에 나타내었다.

산가수분해가 증가함에 따라 분자크기, 용출되는 물질의 분포범위가 모두 감소했으며, DP 35~55의 긴 직쇄상의 사슬이 점차 사라지고 DP 15~25의 사슬이 증가하여 긴 사슬의 아밀로펙틴 사슬이 더 쉽게 가수분해를 보였다. Biliaderis 등<sup>5)</sup>은 특히 두 연속된 Cluster 구조에 걸쳐있는 긴 아밀로펙틴이 초기단계에 빠르게 분해됨을 보고하였다. 한편 아밀로펙틴의 용출곡선에서 Void volume에 나타나는 물질과 Amylose peak는 나타나지 않

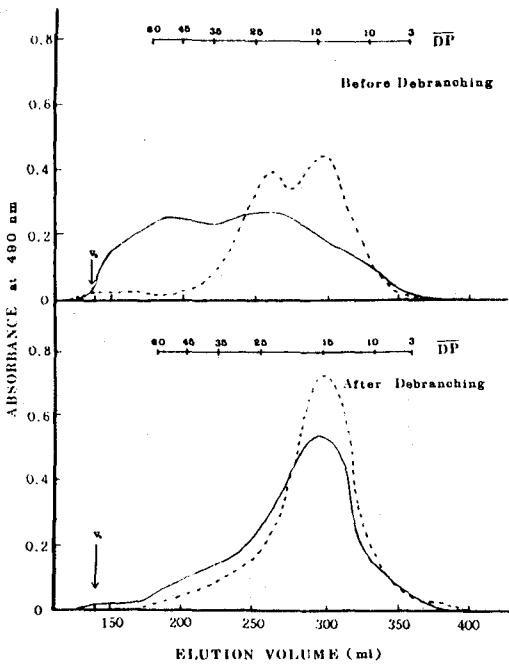


Fig. 5. Elution profiles of linterized Suwon 147 starches before and after treatment with pullulanase. — : Linterized 4 days, --- : Linterized 30 days

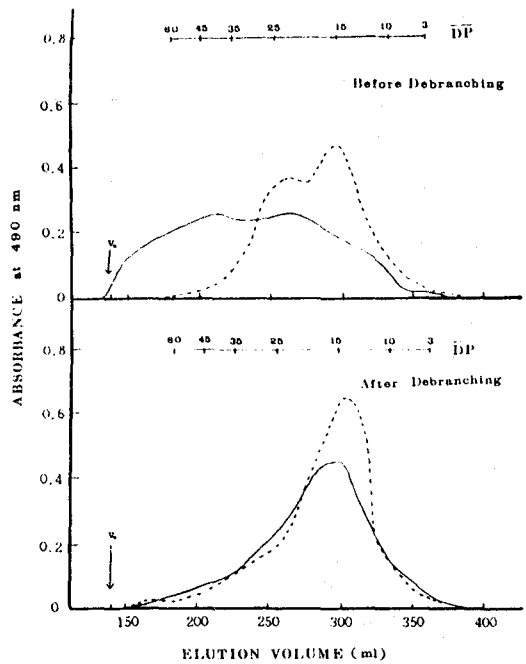


Fig. 6. Elution profiles of linterized Hwangmi starches before and after treatment with pullulanase. — : Linterized 4 days, --- : Linterized 30 days

Table 4. Constitutive chain population of linterized starches before and after debranching with pullulanase

Starch	Before debranching		After debranching		After debranching peak DP (glucose units)
	DP > 25 (1% by weight)	DP < 25 (1% by weight)	DP > 25 (% by weight)	DP < 25 (% by weight)	
Suwon 147					
Lint. 4 days	59.06	41.05	22.73	77.33	15.13
Lint. 30 days	23.88	76.11	13.34	86.66	15.13
Hwangmi					
Lint. 4 days	59.95	40.05	22.12	77.88	14.74
Lint. 30 days	21.70	78.30	14.16	85.84	14.36

았는데 이것은 Amylose가 산처리 초기에 Shorter chain segment로 빠르게 분해하기 때문이고 아밀로펙틴의 A, B 사슬외에 긴 C 사슬이 존재한다면<sup>17)</sup> 역시 초기에 분해되기 때문인 것으로 보인다.

황미와 수원 147 산처리 전분의 DP 분포는 Robin 등<sup>4)</sup>의 보고에서와 같이 산처리 30일 시료가 DP 25와 DP 15 부근의 2 Peak를 보였고 두 품종간 차이는 없었다. 각 분획의 Unit chain length를 결정하기 위해 Debranching 시켰을 때 산처리 전분의 용출 양상은 DP 15 부근의 단일 Peak를 나타내고 있다. 이 Peak의 DP는 내산성 결정성 영역을 이루는 평균 단위사슬길이로 수원 147의 결정성 영역의 사슬길이가 황미보다 긴 것으로 나타났다.

전보인 황미 아밀로펙틴의 사슬길이 분포 결과<sup>16)</sup>와 황미 산처리 전분의 용출분포로 볼 때 황미의 결정성 영역은 DP 14.36~14.74 길이의 아밀로펙틴 사슬로 구성되었으며 이것은 황미 아밀로펙틴의 바깥사슬길이에 해당한다고 볼 수 있다. 수원 147의 결정성 영역은 DP 15.13 길이의 아밀로펙틴 사슬로 구성되고, X-ray 회절 양상에서도 나타났듯이 사슬간 결합강도가 황미보다 더 강할 것으로 보이며 이 구조적 특성이 팽윤 및 산가수 분해 등에 저항성을 부여하는 것으로 여겨진다.

## 참 고 문 헌

1. 신말식 : 서울대학교 박사학위 논문, (1987)
2. 임서영, 신말식, 안승요 : 한국농화학회지, 28 : 156 (1985)
3. French, D : J. Jap. Soc. Starch Sci., 19 : 8(1972)
4. Robin, J. P., Mercier, C., Charbonniere, R. and Guilbot, A. : Cereal Chem., 51 : 388(1974)
5. Biliaderis, C. G., Grant, D. R. and Vose, J. R. : Cereal Chem., 58 : 502(1981)
6. Komiya, T. and Nara, S. : Stärke, 38 : 9(1986)
7. Kainuma, K. and French, D. : Biopolymers, 10 : 1673(1971)
8. Yamamoto, K. : J. Jap. Soc. Starch Sci., 28 : 206 (1981)
9. Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Robers, P. A. and Smith F. : Anal. Chem., 28 : 350(1956)
10. Williams, P. C., Kuzina, F. D. and Hlynka, I. : Cereal Chem., 47 : 411(1970)
11. Richard, F. T. and William, R. M. : Cereal Chem., 67 : 551(1990)
12. Biliaderis, C. G., Grant, D. R. and Vose, J. R. : Cereal Chem., 58 : 496(1981)
13. Nelson, N. : J. Biol. Chem., 153 : 375(1944)
14. Maniñgat, C. C. and Juliano, B. O. : Stärke, 31 : 5 (1979)
15. Juliano, B. O. : J. Jap. Soc. Starch Sci., 29 : 305 (1982)
16. 김성란, 안승요 : 한국농화학회지, 34 : 26(1991)
17. Colonna, P., Buleon, A. and Mercier, C. : J. Food Sci., 46 : 88(1981)

## Physicochemical and structural properties of lintnerized starches from sweet potato

Sung-Ran Kim and Seung-Yo Ahn(Department of Food and Nutrition, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**Abstract :** Characteristics on lintnerization of dry type (Suwon 147) and moist type (Hwangmi) sweet potato starches were investigated. Chain distribution of lintnerized starches was also studied by debranching with pullulanase. Hydrolytic patterns of two starches showed two distinct stages and hydrolysis extents of Suwon 147 starch were lower than those of Hwangmi starch. The relative crystallinities of Suwon 147 starches were higher than those of Hwangmi starch. The elution profiles of lintnerized starches were composed of two peaks about degree of polymerization (DP) 25 and DP 15. The elution profiles of debranched samples showed only one peak about DP 15 and peak DP of Suwon 147 lintnerized starch was higher than that of Hwangmi.