

열처리 밀기울의 수용성 분획의 특징

황재관 · 김종태 · 조성자 · 김철진

한국식품개발연구원

Characteristics of Water Soluble Fractions of Wheat Bran Treated with Various Thermal Processes

Jae-Kwan Hwang, Chong-Tai Kim, Sung-Ja Cho and Chul-Jin Kim
Korea Food Research Institute

Abstract

Water soluble fractions (WSF) of wheat bran treated with thermal processes such as autoclaving, microwaving and extrusion were characterized to investigate the structural response of plant cell wall to thermal and mechanical energy. From the chemical analysis and gel filtration chromatography of WSF, gelatinization of starch was found to be the primary solubilizing mechanism of wheat bran, followed by the structural disintegration of fibrous non-starch cell wall materials. It was also found that extrusion process resulted in degrading relatively higher molecular weight non-starch polysaccharides from the cell wall. GC analysis of water soluble non-starch polysaccharides indicates that the arabinoxylan residues of cell wall are the most susceptible site to thermal treatments studied. In particular, the degrading degree of cell wall of wheat bran is the most significant for extrusion accompanying both high temperature and high shear.

Key words: wheat bran, thermal processing, water soluble fiber, extrusion

서 론

밀기울(wheat bran)은 밀의 제분과정에서 발생하는 부산물로서 약 40~50%의 식이섬유 성분을 포함하고 있다⁽¹⁾. 밀기울의 식이섬유는 대부분 불용성 성분으로서 이루어져 있기 때문에 밀기울은 수용성을 필요로 하지 않는 각종 시리얼, 제과, 제빵류의 식이섬유 제품에 주로 이용되고 있다^(2,3). 밀기울의 식이섬유를 이루고 있는 성분들은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등으로서 이들 성분들은 매우 강한 결합력으로 연결되어 원료 상태 그대로는 이용하기 어려우며, 아울러 관능특성에도 나쁜 영향을 미친다^(3,4). 또한 밀기울에 존재하는 지방은 지방분해효소(리파아제)에 의하여 저장기간 중에 쉽게 산해되어 밀기울의 이용성을 크게 저하시킨다⁽⁵⁾. 따라서 밀기울을 식이섬유 소재로서 효율적으로 이용하기 위해서는 밀기울의 세포조직의 결합력을 약화시키고, 지방분해효소를 불활성화 시킬 수 있는 공정의 개발이 필요하다.

황 등⁽⁶⁾은 국내산 밀기울의 이용도를 증가시키기 위한 노력의 일환으로서 밀기울에 대한 toasting, roasting,

drum drying, autoclaving, microwaving, extrusion 등의 각종 열처리 공정이 밀기울의 화학적 조성, 식이섬유 성분, 기능특성, 세포벽 구조 등에 미치는 영향을 보고하였다. 연구결과에 따르면 열처리 공정에 의하여 불용성 세포벽이 수용화되면서 수용성 식이섬유의 함량이 공정조건에 따라 약 40~110% 증가하였으며, 보수력(water holding capacity)의 경우에도 열처리 공정에 의하여 20~80% 증가하는 물성개량 효과를 보였다. 특히, 압출성형의 경우에는 고온 이외에도 동반되는 강한 전단력(shear force)에 의하여 세포벽의 표면구조가 매우 효율적으로 붕괴되면서 세포벽 성분의 수용화가 가장 많이 발생하였다. 또한 압출성형한 밀기울 시료는 다른 열처리 시료에 비하여 장기간 저장(약 6달) 후에도 산해취가 거의 발생하지 않아 가장 이상적인 열처리 공정으로 고려되었다.

일반적으로 식물 세포벽에 대한 각종 열처리 공정은 결합조직의 변화를 일으키는데, 이 때 관찰되는 가장 뚜렷한 현상은 세포벽 성분의 이완에 따른 수용성 분획의 증가이다^(7~10). 수용성 분획의 종류와 양은 대상 식물 조직의 열처리에 대한 반응의 정도에 따라 다르게 나타난다. 과채류의 경우에는 열처리에 의하여 대개 페틴의 가지부분(sidechains)을 형성하면서 세포벽의 셀룰로오스와 페틴의 rhamnogalacturonan 주골격을 연결시켜 주는 역할을 하는 arabinogalactan의 구조가 약화되어

Corresponding author: Jae-Kwan Hwang, Korea Food Research Institute, San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-ku, Songnam-si, Kyunggi-do 463-420, Korea

페틴의 수용화가 일어나는 것으로 보고되었다⁽¹¹⁾. 전분성 물질의 경우에는 충분한 물의 존재 하에서 전분입자의 호화과정에 의한 수용화가 가장 중요한 기작으로 알려져 있다.

지금까지 밀기울, 미강 등의 곡류 외피(bran)에 대한 열처리가 전체 물성에 미치는 영향에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔으나, 열처리에 의하여 견고한 세포벽이 수용화 되는 현상에 대한 구체적인 연구 사례는 거의 없다. 황 등⁽⁶⁾의 연구결과에 의하면 autoclave, microwave 및 압출성형에 의하여 열처리된 시료가 세포벽의 용해화가 많이 발생한 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서는 이들 3 시료에 대한 수용성 분획의 이화학적 특징을 분석하므로써 열처리 공정에 따른 세포벽 조직의 반응의 차이를 구명하는 것을 목적으로 한다.

재료 및 방법

재료

밀기울은 우리밀 가공공장(전남 무안)에서 수거한 것으로 주요 구성성분은 수분 12.6%, 조단백질 16.6%, 조지방 3.9%, 회분 4.2%, 탄수화물 52.8%였으며, 또한 총 식이섬유 함량은 39.8%로서 이 가운데 93.2%가 불용성 식이섬유였다. 본 연구에서 사용한 열처리는 autoclaving(시료 AU+DR), microwaving(시료 MI+DR), extrusion(시료 EX) 등의 3종류로서 처리조건은 전보⁽⁶⁾에 상세히 서술하였다.

수용성 성분의 분리

열처리한 밀기울 시료 10 g을 증류수 100 ml에 넣고 상온에서 1시간 동안 교반한 후 6,500×g에서 10분간 원심분리하였다. 불용성 침전물을 제외한 상등액은 여과지(Advantec # 2)로 감압여과하여 수용성 분획(water soluble fractions: WSF)을 수거하였으며, 수용성 분획 중 화학적 성분(총당, 전분, 유리당, 단백질, 회분 등)을 분석하였다. 다음, 수용성 분획에 용적비로 4배의 isopropanol을 가하여 침전물을 수거한 후 이를 isopropanol과 아세톤으로 씻고 상온에서 건조하였다. 건조시료를 물에 녹인 후(2% 용액) 6,500×g에서 15분간 원심분리한 후 상등액을 동결건조하여 수용성 다당류(water soluble polysaccharides: WSP)를 조제하였다.

한편, 수용성 비전분 다당류(water soluble non-starch polysaccharides: WSNP)는 다음과 같이 조제하였다. 위의 수용성 분획에 40 μl의 protease(Sigma; P8775)를 넣고 37°C에서 30분간 항온처리(incubation)한 후 여기에 각각 50 μl의 α-amylase(Sigma; A3403)와 amyloglucosidase(Sigma; A9913)을 넣고 60°C에서 1시간 동안 항온 처리하였다. 이를 6,500×g에서 10분간 원심분리한 후 상등액에 400 ml의 isopropanol을 가하였으며, 생성된 침전물을 증류수에 녹여 1% 용액으로 한후 동결건조하였다.

겔 여과 크로마토그래피(gel filtration chromatography: GFC)

시료 25 mg을 5 ml의 증류수에 넣고 상온에서 1시간 동안 녹인 후 0.45 μm Whatman membrane filter를 이용하여 여과하였다. 다음, 용액 2 ml를 Sepharose CL-4B column(1.8×90 cm)에 주입한 후 증류수를 이용하여 0.3 ml/min의 속도로 용출하였으며, 각각 2.1 ml씩 분획하였다.

일반 성분분석

총당은 phenol-sulfuric acid법⁽¹²⁾에 의하여, 유리당은 80% 에탄올 용해성 분획을 phenol-sulfuric acid법⁽¹²⁾에 의하여, 전분 함량은 AACC법⁽¹³⁾에 의하여 결정하였다. 단백질은 Bio-Rad 단백질 분석 kit를 이용한 Bradford 비색법⁽¹⁴⁾으로, 회분은 550°C 회화로법⁽¹⁵⁾으로 측정하였다.

중성당

각 중성당의 종류와 양은 Blakeney 등⁽¹⁶⁾의 방법을 일부 수정한 Hwang 등⁽¹⁷⁾의 방법에 따라 gas chromatography를 이용하여 결정하였다.

결과 및 고찰

수용성 분획의 화학적 조성

Table 1에 열처리 밀기울에서 분리한 수용성 분획의 구성성분을 나타내었다. 우선 원료 밀기울을 보면 탄수화물은 대부분 저분자의 유리당으로 구성되어 있고, 열처리한 시료는 원료에 비하여 전분 함량이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 가열에 의하여 전분의 호화가 발생한 것으로, 열처리 시료 가운데 압출성형에 의한 전분의 수용화 현상이 가장 뚜렷하게 나타났다. 한편, 시료 MI의 경우 다른 시료에 비하여 유리당의 함량이 매우 높은 것을 알 수 있다. 이는 microwave 처리에 의하여 시료의 용해도는 크게 증가하나 80% 에탄올 침전성 수용성 식이섬유의 함량은 상대적으로 적게 나타나 저분자의 유리당 함량이 많이 생산된 것으로 해석된 황

Table 1. Chemical composition of water soluble fractions of wheat bran (dry basis % w/w)

Components	Treatments*			
	RAW	AU+DR	MI+DR	EX
Carbohydrates				
Total sugars	32.4	55.9	62.5	68.9
Starch	3.6	31.1	30.9	41.9
Free sugars	32.0	26.6	38.6	19.1
Protein	17.1	15.1	10.2	7.9
Ash	19.3	13.4	9.1	8.1

*Raw: raw; AU+DR: autoclaved and drum dried; MI+DR: microwaved and drum dried; EX: extruded. The details are presented elsewhere⁽⁶⁾.

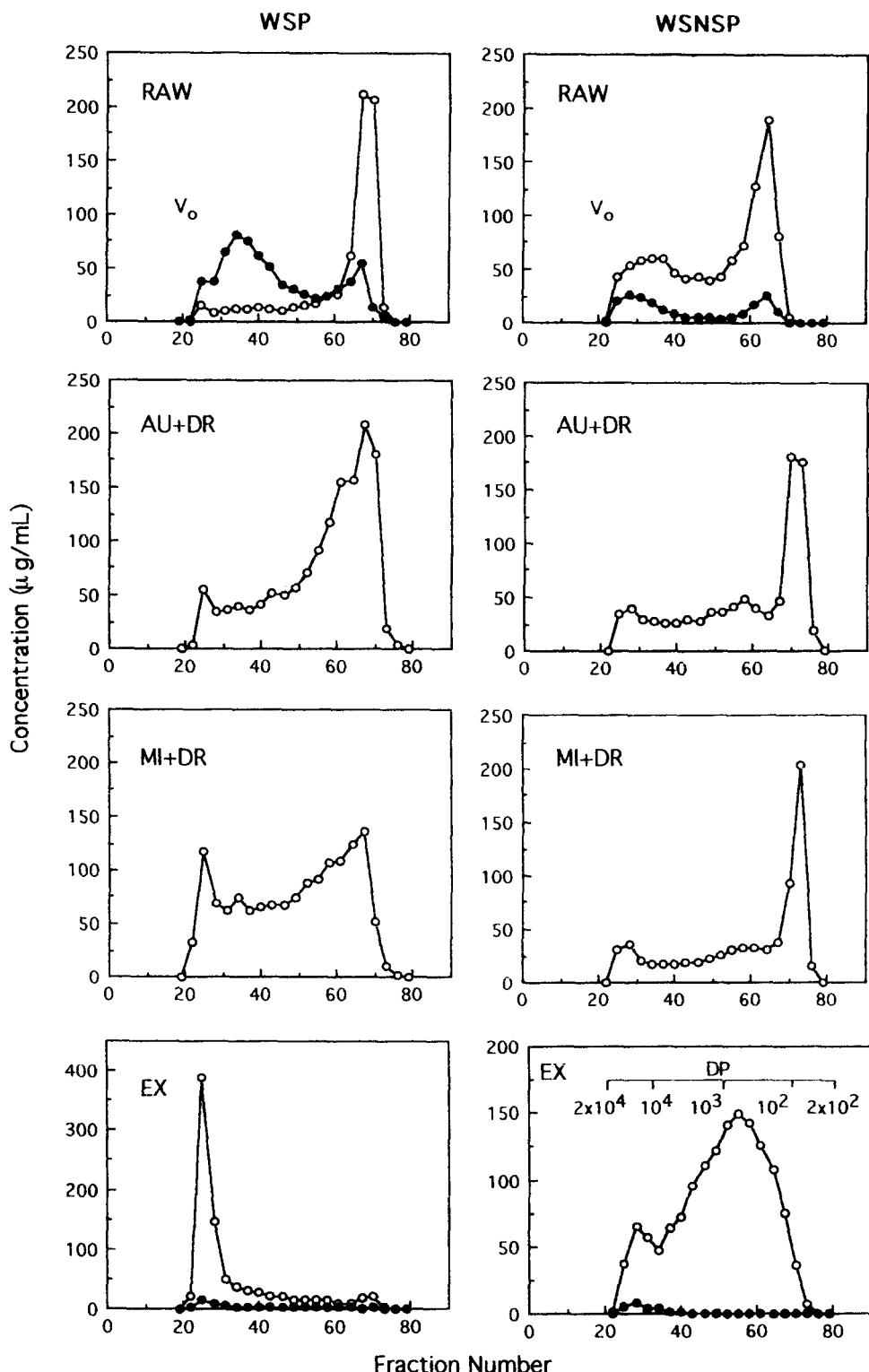


Fig. 1. Sepharose CL-4B gel filtration of water soluble polysaccharides(WSP) and non-starch water soluble polysaccharides(WSNSP) of wheat bran

●—● proteins; ○—○ total sugars

Table 2. Neutral sugar composition (%) of water soluble polysaccharides (WSP) and water soluble non-starch polysaccharides (WSNSP) of wheat bran

Sugars	WSP				WSNSP			
	RAW	AU+DR	MI+DR	EX	RAW	AU+DR	MI+DR	EX
Arabinose	5.50	5.70	3.85	5.21	13.51	18.05	13.24	19.61
Xylose	7.42	9.35	6.58	8.52	15.63	29.97	23.09	32.28
Mannose	0.77	0.39	0.27	0.18	0.63	0.84	0.71	0.61
Galactose	3.11	4.33	3.23	1.28	9.57	5.91	5.87	4.03
Glucose	7.04	46.61	63.32	87.25	3.87	6.74	8.94	6.86

등⁽⁶⁾의 결과와 잘 일치하였다.

겔 여과 크로마토그래피

앞에서도 언급한 바와 같이 열처리 과정에서 밀기울에 존재하고 있는 전분이 우선적으로 용해화 된다. 그러나 엄밀한 의미에서 전분은 밀기울의 세포벽을 형성하고 있는 물질이 아니기 때문에 열처리 공정에 의한 식물 세포벽의 반응성을 구명하기 위해서는 전분을 제거한 후 비전분계 다당류의 특징을 구명해야 한다. 본 연구에서는 열처리 시료와 비열처리 시료의 수용성 다당류(WSP)와 수용성 비전분 다당류(WSNSP)의 겔 여과 크로마토그래피를 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

먼저 원료 밀기울의 WSP를 보면 대부분이 저분자량의 다당류로 이루어져 있으며, 또한 상당량의 단백질이 잔존하는 것을 알 수 있다. 또한 전분을 제거한 WSNSP의 결과에서도 비슷한 분자량의 다당류가 존재하는 것으로 보아 원료 밀기울에는 저분자량의 비전분 식이섬유 성분이 존재하는 것을 알 수 있다. 한편, 시료 AU+DR과 시료 MI+DR의 WSP를 보면 원료 밀기울에 비해 열처리에 의하여 고분자의 수용성 성분이 발생한 것을 알 수 있으며, 본 연구에서 제시한 실험조건 하에서는 microwave의 경우가 autoclave보다 수용화에 더욱 효율적인 것을 알 수 있다. 그러나 두 시료의 WSNSP 결과를 보면 원료 밀기울과 거의 유사한 것을 보아 수용성 분획(WSP)에서 관찰된 용해물질은 대부분 전분 물질로 해석된다.

압출성형한 시료 EX의 WSP 결과를 보면 고분자량의 peak가 뚜렷하게 나타나 있다. 이는 압출성형에 의한 전분의 수용화에 의한 것으로 앞의 시료 AU, MI와 비교하여 고분자량의 전분이 수용화된 것을 알 수 있다. 한편 WSNSP의 경우 전분 peak가 완전히 제거된 후에도 앞의 다른 시료와 비교하여 상당히 고분자량의 성분들이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 압출성형에 의하여 견고한 밀기울 조직체계로부터 비교적 분자량이 큰 비전분계 세포벽 성분이 수용화된 것으로 해석된다. 압출성형에 의한 식물 세포벽의 수용화는 고온의 처리공정 이외에도 동반되는 높은 전단력에 의한 것으로, 지금까지 각종 곡류⁽¹⁸⁾, 두류⁽¹⁹⁾, 과채류^(19,20) 및 해조류⁽²¹⁾ 등 식물 세포벽의 수용화 및 이에 따른 수용성 식이섬유의 증가에 대한 많은 결과가 보고되고 있다. 이같은 수용성 식이

섬유의 증가는 결과적으로 여러 가지 생리학적인 기능성을 제공하게 된다⁽²²⁾. 압출성형에 의한 식물 세포벽의 수용화 현상을 다른 총설이 최근 발표된 바 있다⁽²³⁾.

중성당 분석

세포벽 성분 가운데 압출성형에 의하여 가장 쉽게 용해되는 부위를 추적하기 위하여 밀기울의 수용성 다당류(WSP) 및 수용성 비전분 다당류(WSNSP)의 중성당 함량을 Table 2에 나타내었다. 먼저 WSP에서 가장 큰 변화를 보이는 구성당은 glucose로서 열처리에 의한 전분의 호화로 인해 glucose의 함량이 크게 증가하기 때문이다. 반면에 전분을 제거한 WSNSP의 중성당 분포를 보면 열처리 후에 전체적으로 arabinose와 xylose의 함량이 크게 증가하였으며, 특히 xylose의 함량이 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이같은 결과는 열처리 과정에 의하여 밀기울 세포벽의 arabinoxylan 부위가 주로 용해된 것으로 보여진다.

밀기울과 같은 곡류의 세포벽은 셀룰로오스로 이루어진 microfibril 꿀각구조에 헤미셀룰로오스의 일종인 arabinoxylan이 채워져 matrix를 형성하고 있다⁽²⁴⁾. 반면에 과채류의 경우에는 페틴 물질이 곡류의 arabinoxylan과 비슷한 역할을 하는 것으로 알려져 있다^(25,26). 과채류의 경우에는 autoclave, extrusion 등의 열처리에 의하여 세포벽 구성성분 중에서 페틴 주골격의 rhamnogalacturonan에 연결되어 있는 arabinogalactan 가지부분이 주로 유리되면서 페틴의 수용화가 이루어지는 것으로 보고되고 있다^(7,11,25). 그러나 현재까지 열처리에 의한 곡류 세포벽의 수용화에 대한 구체적인 연구결과는 미흡하다. 이는 곡류의 세포벽은 과채류의 세포벽에 비하여 상당히 강한 기계적 저항성을 갖고 있어 열처리에 따른 수용화 현상이 상대적으로 뚜렷하게 관찰되기 어렵기 때문으로 보인다. 본 연구에서는 밀기울의 경우에도 열처리시 세포벽의 matrix 성분인 arabinoxylan이 주로 용해되는 것으로 관찰되었다. 그러나 이같은 결과는 세포벽에 가해지는 변형력의 차이에 따라 다르게 나타날 수 있으므로 좀 더 세부적인 연구를 필요로 한다.

요약

Autoclaving, microwaving, 압출성형 등의 열 및 기계

적 에너지에 대한 밀기울 세포벽의 반응성을 구명하기 위하여 수용성 분획의 특징을 연구하였다. 수용성 분획의 화학적 분석과 겔여과 크로마토그래피 결과에 의하면 밀기울에 포함되어 있는 전분의 호화가 가장 중요한 수용화 기작으로 작용하며, 이 과정에서 비전분성 세포벽 구성물질의 수용화도 일어나는 것으로 밝혀졌다. 수용성의 비전분 다당류의 GC 분석결과 적용된 열처리 과정에서 세포벽의 arabinoxylan 부위가 많이 수용화되는 현상을 보였다. 특히, 고온과 고전단력을 동시에 제공하는 압출성형은 밀기울의 수용화에 가장 효율적이었으며, 또한 상대적으로 고분자량의 비전분성 구성성분을 수용화시켰다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 농수산 특정연구 사업비에 의한 연구비 지원(B-36-23)으로 수행된 연구결과의 일부로서 이에 감사드리는 바입니다.

문 헌

- Pomeranz, Y.: Chemical composition of kernel structures. In Wheat: Chemistry and Technology, Pomeranz, T.(ed), AACC, Inc., St. Paul, MN, Vol. I, pp.110-117 (1988)
- D'Appolonia, B.L.: Uses of nonflour fractions of wheat. *Cereal Foods World*, **24**, 326 (1979)
- Przybyla, A.E.: Formulating fiber into foods. *Food Eng.*, **60**, 77 (1988)
- Posner, E.S.: Mechanical separation of a dietary fiber fraction from wheat bran. *Cereal Foods World*, **36**, 553 (1981)
- Vetrimani, R. and Haridas Rao, P.: Studies on stabilization of wheat bran. *J. Food Sci. Technol.*, **27**, 332 (1980)
- 황재관, 김종태, 조성자, 김철진 : 밀기울에 대한 열처리가 이화학적 특성에 미치는 영향. *한국식품과학회지*, **인쇄중** (1996)
- Guillon, F., Barry, J.L. and Thibault, J.F.: Effect of autocalving sugar-beet fibre on its physico-chemical properties and its *in vitro* degradation by human faecal bacteria. *J. Sci. Food Agric.*, **60**, 69 (1992)
- Nyman, M., Nylander, T. and Asp, N.G.: Degradation of water-soluble fibre polysaccharides in carrots after different types of processing. *Food Chem.*, **47**, 169 (1993)
- Carl, G.L., McArdle, R.N., Gohlke, J.R. and Lavaritch, J.M.: Impact of heating on carrot firmness: changes in cell wall components. *J. Agric. Food Chem.*, **42**, 2900 (1994)
- Kasai, M., Hatae, K., Shimada, A. and Iibuchi, S.: A kinetic study of hardening and softening processes

in vegetables during cooking. *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, **41**, 933 (1994)

- Ralet, M.C., Della Valle, G. and Thibault, J.F.: Raw and extruded fibre from pea hulls. Part I: Composition and physico-chemical properties. *Carbohydr. Polym.*, **20**, 17 (1993)
- Chaplin, M.F.: Monosaccharides. In Carbohydrate Analysis, Chaplin, M.F. and Kennedy, J.F.(ed), IRL Press, Washington DC, p.2 (1986)
- A.A.C.C.: Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists, 8th ed., AACC Inc., St. Paul, MN, Method 76-11 (1983)
- Bradford, M.M.: A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.*, **72**, 248 (1976)
- A.O.A.C.: Official Methods of Analysis, 14th ed., Association of Official Agricultural Chemists, Washington DC (1980)
- Blakeney, A.D., Harris, P.J., Henry, R.J. and Stone, B.A.: A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohydr. Res.*, **113**, 291 (1983)
- Hwang, J., Roshyd, T.H., Kontominas, M. and Kokini, J.L.: Comparison of dialysis and metal precipitation effects on apple pectins. *J. Food Sci.*, **57**, 1180 (1992)
- Aoe, S., Nakaoaka, M., Ido, K., Tamai, Y., Ohta, F. and Ayano, Y.: Availability of dietary fiber in extruded wheat bran and apparent digestibility in rats of coexisting nutrients. *Cereal Chem.*, **66**, 252 (1989)
- Ralet, M.C., Thibault, J.F. and Della Valle, G.: Solubilization of sugar-beet pulp cell wall polysaccharides by extrusion-cooking. *Lebensm. Wiss. Technol.*, **24**, 107 (1991)
- Ralet, M.C. and Thibault, J.F.: Extraction and characterization of very highly methylated pectins from lemon cell walls. *Carbohydr. Res.*, **260**, 283 (1994)
- 김철진, 김종태, 황재관, 홍석인, 조성자 : 압출성형에 의한 저이용 식량자원의 가공공정 개발. *한국식품개발 연구원 보고서 E1293-0532* (1994)
- Gourgue, C., Champ, M., Guillou, F. and Delort-Laval, J.: Effect of extrusion-cooking on the hypoglycaemic properties of citrus fibre: An *in vitro* study. *J. Sci. Food Agric.*, **64**, 493 (1994)
- 황재관, 김종태, 홍석인, 김철진 : 압출성형에 의한 식물 세포벽의 수용화. *한국영양식량학회지*, **23**, 358 (1994)
- Dey, P.M. and Brinson, K.: Plant cell walls. *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.*, **42**, 265 (1984)
- Hwang, J., Pyun, Y.R. and Kokini, J.L.: Sidechains of pectins: some thoughts on their role in plant cell walls and foods. *Food Hydrocoll.*, **7**, 39 (1993)
- Jackman, R.L. and Stanley, D.W.: Perspectives in the textural evaluation of plant foods. *Trends Food Sci. Technol.*, **6**, 187 (1995)