

콩류 아라비노갈락탄 용액의 유변학적 성질

김경이¹ · 김춘영^{2,*}

¹서일대학교 생명화공학과, ²영남대학교 식품영양학과

Rheological properties of arabinogalactan solutions isolated from the legumes

Kyeong Yee Kim¹ and Choon Young Kim²

¹Department of Biochemical Engineering, Seoil University

²Department of Food and Nutrition, Yeungnam University

Abstract The aim of this study was to investigate the rheological properties of arabinogalactans (AGs) solution isolated from moth bean (MB), navy bean (NB), and soybean (SB) including monosaccharide compositions, intrinsic viscosity, steady shear and dynamic shear rheological properties. The major monosaccharides in MB, NB, and SB were arabinose (64.8, 51.4, and 42.6%) and galactose (13.4, 19.6, and 46.2%). The yield stresses for 5% (w/v) NB and 2.5% (w/v) SB solutions were assessed as 2.10 Pa and 1.98 Pa, respectively, but in case of MB solution, it was observed to be negligible. While 5% MB solution showed rheopectic property, 5% NB and SB solutions showed thixotropic properties. As a result of frequency sweep experiment, the G' values in 2.5% MB and NB were larger than the G'' value showed but 2.5% SB exhibited G'' value greater than G' . These results would be useful for future application as a food additive in the food industry.

Keywords: rheological property, arabinogalactans, moth bean, navy bean, soybean

서 론

아라비노갈락탄(arabinogalactan, AG)은 주요 다당류로 arabinose와 galactose로 구성된 비전분성 다당류(non-starch polysaccharide)로 다양한 콩류(Susheelamma와 Rao, 1978), 낙엽송(larch)(White, 1942), 아메리카 낙엽송(Tamarack)(Haq와 Adams, 1961), 곡류(Van den Bulck 등, 2005), 커피콩(Redgwell 등, 2005; Wolfrom과 Patin, 1965) 등에서 광범위하게 발견된다. 식물에서 추출되는 AG의 10% 내외는 단백질과 결합된 AG-protein (AGP) 형태이다(Susheelamma와 Rao, 1978). AG는 수용성 백색 분말로 넓은 pH 범위에서 안정제, 유화제, 점도증진제로 쓰일 수 있어 식품산업에서 널리 활용되고 있다(Castellani 등, 2010; Susheelamma와 Rao, 1979). 또한 유익 장내미생물 성장 촉진(Daguet 등, 2016), 면역증진효과(Dion 등, 2016) 등과 같은 건강에 유익한 효과가 잘 알려져 있어 기능성 소재로 쓰이고 있다.

AG의 유변학적 특성은 식품 산업 분야에서 식품의 구조, 물성, 관능 등 식품의 품질에 기여한다. 커피의 경우 커피콩에 포함된 단백질에 의해 거품이 형성되며 커피콩의 다당류인 AG와 mannose가 거품의 안정성에 기여해 커피의 품질을 높이는 것으로 보고

되었다(Nunes 등, 1997). 뿐만 아니라 커피에서 추출한 AG의 경우 아라비아검(Arabic gum)에 비해 3배 이상의 점성도를 높일 수 있어 식품의 물성을 높이기 위한 첨가제로서 활용이 가능하다(Redgwell 등, 2005). 블랙빈(black bean)에 함유된 AG는 수용액 상태에서 높은 점성도를 나타내기 때문에 쌀가루와 혼합한 반죽이나 떡에서 낮은 용적 밀도와 부드럽고 스펀지 같은 물성 특성에 기여한다(Susheelamma와 Rao, 1979).

유변학적 특성은 정적 점성과 동적 점탄성 측정으로 관찰될 수 있다. 정적 점성 측정에서 뉴턴(Newtonian) 유체와 의가소성(pseudoplastic) 유체는 전단속도에 따른 전단응력을 측정하였을 때 각각 증가와 감소하는 현상에 따라 확인할 수 있다. 동적 점탄성 특성은 소진폭진동전단(small amplitude oscillatory shear)에 의해 저장탄성률(storage modulus, G')과 손실탄성률(loss modulus, G'')을 측정하여 G''/G' 의 값인 $\tan \delta$ 로부터 확인할 수 있다. 손실인자(loss factor, $\tan \delta$)가 1보다 작을 때는 고체적 성질이 액체적 성질보다 상대적으로 우세하다. 옥수수 전분에 아카시아 유래 아라비아 검을 첨가하였을 때 G' 가 G'' 보다 큰 탄성적 성질을 나타내었다(Motamedzadegan 등, 2019). 석류 드레싱(pomegranate paste)에 바질 씨앗에서 추출한 AG를 첨가하였을 때 G' 와 G'' 가 증가하고 손실인자가 1보다 작아 고체적 현상을 보여 저장 중 점성도 유지에 도움을 주는 것으로 보고되었다(Motamedzadegan 등, 2019).

식물에서 추출된 AG의 유변학적 연구에서 전단속도, pH, 온도, 농도에 따라 다양한 점탄성 성질을 보였다. 커피콩에서 분리된 AG 분산액은 6%보다 낮은 농도에서는 뉴턴니언 거동을 보였고, 그 이상의 농도에서는 유동저항감소현상을 보였다(Redgwell 등, 2005). 대두에서 추출된 AG 분산액의 유변학적 특성에 관한

*Corresponding author: Choon Young Kim, Department of Food and Nutrition, Yeungnam University, Gyeongsan, Gyeongbuk 38541, Korea
Tel: +82-53-810-2871
Fax: +82-53-810-4666
E-mail: cykim@yu.ac.kr
Received July 1, 2019; revised July 30, 2019; accepted July 30, 2019

연구에서 10% AG 수용액에서 pH 증가에 따른 점성도 변화가 없고, 뉴턴니안(Newtonian) 행동을 보였다(Furuta과 Maeda, 1999). 블랙빈에서 추출된 AG 분산액의 점성은 pH 5-7에서 가장 높았고 온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다(Susheelamma와 Rao, 1978). 핀토빈(pinto bean)과 흰 강낭콩(navy bean) 추출물의 겔보기 점성도(apparent viscosity) 측정에서 의가소성 유체 현상이 관찰되었다(Brummer 등, 2015).

기존 콩류에서 추출된 AG 연구를 보면 단일 콩의 AG의 구조와 유변학적 성질이 주로 보고되었고 여러 콩류들에서 추출한 AG의 비교 연구는 부족한 실정이다. 아라비노갈락탄은 아라비노스와 갈락토스의 비율은 1:6이고 소량의 단백질과 결합되어 있으며 β -1,3 결합을 한 갈락토오스 사슬의 C-6에 β -1,6 결합의 갈락토오스 결사슬이 붙어있는 아라비노스 결사슬의 분리도가 높은 구조를 가지고 있다고 알려져 있다(Sanchez 등, 2008). 이러한 연구에도 불구하고 글리칸 구조들의 복잡한 불균질성 때문에 아직까지 AG의 구조가 정확히 밝혀지지 않고 있다(Estévez 등, 2006). Moth bean (MB, 나방콩), navy bean (NB, 흰 강낭콩), soybean (SB, 대두)는 세계적으로 널리 식용되고 있는 콩류로 SB에서 추출된 AG의 유변학적 연구는 다수 수행한 바 있으나 MB와 NB의 유변학적 연구는 제한되어 있어 콩류의 유변학적 성질을 비교 확인하였다.

재료 및 방법

Arabinogalactan (AG)의 분리와 정제

플로리다 주립대학(Department of Nutrition, Food & Exercise Sciences, Florida State University)에서 주관하여 그 지역 탈라해시(Tallahassee, FL)에서 재배한 콩과류인 moth bean (MB, 나방콩), navy bean (NB, 흰 강낭콩), soybean (SB, 대두)의 AG를 추출분리하기 위하여 먼저 200 g의 두류 가루(40 mesh)를 10% (w/v) trichloroacetic acid (TCA, CCl_3COOH , Fisher, Fair Lawn, NJ, USA)와 혼합하여 4°C에서 20시간 동안 교반 한 후 17,700×g에서 20분 동안 원심분리하고 상층액을 여과지로 여과하여 단백질을 제거하였다. 잔류물을 밤새도록 반복추출하여 17,700×g에서 20분 동안 원심분리하였다. 두번의 추출 과정을 통해 얻은 상층액을 합하여 4°C의 75% (v/v) 아세톤과 섞은 후 AG를 침전시키고 진공 여과를 통해 침전물을 수확하고 4°C의 75% (v/v) 아세톤 200 mL으로 5회 세척하였다. 침전물을 10% (w/v) TCA로 재용해시킨 후 17,700×g에서 20분 동안 원심분리하고 맑은 상층액을 차가운 75% (v/v) 아세톤과 혼합하여 섬유상의 침전물을 얻었다. 이 침전물을 100 mL의 차가운 아세톤으로 5회 세척하고 증류수에 분산시킨 후 분자량 배제 한계가 6 kDa인 투석막(SpectrumLabs, Dominguez, CA, USA)을 사용하여 증류수를 이용하여 투석한 후 동결건조하여 두류 AG 분말을 얻었다.

AG 수용액 제조

AG 수용액은 1, 2.5 및 5% (w/v)의 농도로 증류수에 AG 분말을 분산시켜 실온에서 8시간 이상 교반하여 완전히 수화시켜 제조하였다.

AG의 monosaccharide 성분 분석

콩류 AG의 당당류 성분은 GC/MS (Agilent 6890 GC/5973 Mass Selective Detector, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA; HP-5 Column: 30 m×0.25 mm×0.25 μm , 오븐 온도: 50°C (2 min)-30°C/min-150°C (2 min)-3°C/min-220°C (2 min)-30°C/min-

300°C (2 min), GC Inlet: 250°C, SIM mode m/z: 50-550)를 활용하여 분석하였고 Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA) 시약인 람노즈, 푸코즈, 아라비노즈, 자일로즈, 만노즈, 갈락토즈 및 글루코즈를 표준물질로 사용하였다. 각 당당류 성분 피크가 얻어진 retention time은 15.7, 16.1, 18.6, 20.6, 22.9, 23.6, 24.5분이었다. 콩류 AG를 이노시톨(3 mg/mL)과 혼합하고 혼합물을 121°C로 가열하면서 250 μL 의 2 N trifluoroacetic acid을 첨가하였다. 가수분해된 샘플을 1 M ammonium hydroxide 100 μL 에 용해시켰다. Dimethyl sulfoxide 1 mL을 혼합물에 첨가하고 40°C에서 가열한 다음 빙초산(acetic acid)을 거품 생성이 멈출 때까지 혼합물에 첨가한 다음, 1-methylimidazole 100 μL 와 acetic anhydride solution 500 μL 를 첨가하였다. 이 혼합물을 4 mL의 증류수 및 1 mL의 methylene chloride와 혼합하여 건조시켜, 잔류물을 아세톤에 용해시켰다. 이를 GC에 주입하여 AGs의 당당류 조성을 분석하였다.

AG의 유변학적 특성 측정

AG의 유변학적 특성을 측정하기 위하여 1° 59' 56"의 원뿔 각도와 55° 각도의 원추각을 가진 40 mm 직경, 간격 55 μm 의 cone-plate를 사용하는 dynamic rheometer (AR-G2, TA Instruments, Newcastle, DE, USA)를 사용하였다.

정상유동시험(steady flow test)

MB, NB, SB 유래 AG를 교반하여 1, 2.5 및 5.0% (w/v)의 농도를 갖는 AG 용액을 제조하였다. 각 샘플의 유동 특성은 25°C에서 전단속도(shear rate) 0.1-100 s^{-1} 범위로 dynamic rheometer (AR-G2, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다.

순환 전단 측정(cycling shear test)

시간이 MB, NB, SB 유래 AG 용액의 점도에 미치는 영향을 주기 위하여 순환 전단 시험을 전단속도를 높이거나 낮추어 순환 전단 시험을 수행하였다. 온도 조건 25°C에서 전단속도 상승 범위가 0.1 s^{-1} 에서 100 s^{-1} 이고 전단속도가 100 s^{-1} 에서 60 s의 피크 홀드 후 전단속도 감소 범위를 100 s^{-1} 에서 0.1 s^{-1} 로 감소하면서 샘플에 대한 시간 영향을 측정하였다. 히스테리시스 효과(thixotropy/rheopexy)는 전단속도 상승기 동안 얻어진 점도값을 전단속도 감소기 동안 얻어진 점도값에서 뺀 값으로 나타내었다.

소진폭 진동 시험(small amplitude oscillatory test)

소진폭 진동 측정을 위해 1, 2.5 및 5% (w/v) 농도의 AG 용액을 준비하여 strain sweep 실험과 frequency sweep 실험을 dynamic rheometer (AR-G2, TA Instruments)를 사용하여 수행하였다. 선형 점탄성 범위는 G' 와 G'' 값이 진폭에 상관없이 일정한 부분을 말한다(Li 등, 2009). Strain sweep 실험은 주파수를 1 Hz로 고정하여 0.1-20% strain 범위에서 AG 용액의 선형 점탄성 영역(linear viscoelasticity region)을 결정하기 위하여 수행하였다. Frequency sweep 실험은 strain sweep 실험 결과에 근거하여 변형 진폭(strain amplitude)이 3%일 때 0.1-100 rad/s의 각진동수(angular frequency) 범위에서 수행하였다.

시간 의존적 진동 시험(time-dependent oscillatory test)

사전 전단(pre-shearing) 효과를 조사하기 위해 10분 동안 AG 용액에 전단속도(shear rate, 500 s^{-1})를 적용한 후 각진동수(angular frequency, 1 rad/s)와 응력(stress, 0.01 Pa)이 일정한 조건에서 시간의 변화에 따른 저장탄성률(G') 및 손실탄성률(G'')을 600초 동안 측정하였다.

결과 및 고찰

콩류 아라비노갈락탄(arabinogalactans, AGs)의 단당류 성분

GC를 활용하여 분석한 콩류 AG의 단당류 성분은 Table 1과 같다. MB, NB, SB의 단당류 성분은 아라비노스와 갈락토스의 함은 59-89%이었고 그 외는 rhamnose, fucose, xylose, mannose, glucose이었다. MB, NB, SB에 포함된 아라비노스는 각각 64.8, 51.4, 42.6%이며 갈락토스는 13.4, 19.6, 46.2%로 측정되었다. 그린 빈(green bean)에서 추출한 다당류의 구성성분은 4% 단백질, 80.5% 다당류, 12.2% 수분, 3.2% 회분 중에서 주요 당 성분은 40% 갈락토스, 36.7% 아라비노스와 86.7% 람노스로 나타났다(Li 등, 2009; Redgwell 등, 2005). 본 연구에 사용된 AG는 트리클로로 아세트산으로 단백질을 침전시킨 후 제거하여 사용하였고 MB, NB, SB의 갈락토스와 아라비노스, 람노스 성분 총합의 비율을 비교한 결과 79.8, 72.1, 91.7%로 유사한 범위에 있음을 알 수 있었다. 단백질 성분이 다당류 비율에 따르는 유변학적 성질에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 주 성분인 갈락토스와 아라비노스의 비율(G/A)은 MB는 0.21, NB는 0.38, SB는 1.09로 계산되었다. 갈락토스($C_6H_{12}O_6$)의 분자량이 아라비노스($C_5H_{10}O_5$)보다 커서 갈락토스의 성분 비율이 유변학적 성질에 영향을 미칠 것으로 보이며 실제로 갈락토스 비율이 상대적으로 큰 SB인 경우 그 영향이 크게 나타났다. Renkema(2004)는 대두의 겔과 다른 다당류들과의 상호작용에서 나타나는 점탄성에 관한 연구를 하였고 Salazar-Montoya 등(2012)은 대두의 1과 3% 분산액에 대한 유변학적 성질을 연구한 결과에서 다른 아라비아 검 물질에

비해 대두가 비뉴토니안 성질이 크게 나타났으며 본 연구의 SB에 미치는 갈락토스의 영향과 일치하였다.

콩류 AGs의 정상유동특성(steady flow)

다양한 콩에서 추출한 식이섬유의 구성과 유변학적 성질을 분석한 기존 연구에서 밝힌 아라비노스와 갈락토스 비율이 다른 콩에 비해 현저히 높은 핀토빈(pinto bean)과 흰 강낭콩(navy bean) 추출물은 비교적 강한 점도를 보인다는 결과를 토대로(Brummer 등, 2015) 아라비노스와 갈락토스의 비율이 높은 MB, NB, SB의 점성에 대한 연구를 수행하였다. MB, NB, SB에서 추출한 AG 분산액의 농도를 1, 2.5 및 5.0% (w/v)로 준비하여 0.1-100 s^{-1} 범위의 전단속도에서 전단응력을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. MB 분산액의 정상유동 특성은 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 직선적으로 일률적으로 증가하는 뉴토니안 흐름 거동(Newtonian fluid behavior)을 나타내었다(Fig. 1A-B). MB 분산액의 정상유동 특성은 흐름에 평행된 면에 의한 저항과 흐름의 변형률이 직선 관계가 되는 유체의 성질을 보였다. NB와 SB 분산액의 정상유동 특성은 전단속도가 증가함에 따라 전단응력이 증가하는 속도가 서서히 감소하는 특성을 나타내는 의기소성 유체(pseudoplastic fluid)임이 관찰되었고, 유동저항감소(shear-thinning) 거동을 보였다(Fig. 1C-F). 특히 5% NB 분산액과 2.5% SB 분산액의 경우 항복점(yield stress)이 2.10, 1.98 Pa으로 각각 나타났다(Fig. 1D와 F). 항복점은 전단속도에 따르는 전단응력 측정 실험 결과를 외삽하여 얻은 절편 값으로 탄성 거동을 극복하고 유체 거동을 얻게 되는 전단응력을 나타낸다. 이 현상으로부터 NB와 SB 분산

Table 1. Monosaccharide composition of arabinogalactan from moth bean, navy bean, and soybean

	Monosaccharide composition (%)						
	Rhamnose	Fucose	Arabinose	Xylose	Mannose	Galactose	Glucose
Moth bean	1.5	4.6	64.8	11.8	0	13.4	3.9
Navy Bean	1.1	5.7	51.4	14.3	0.7	19.6	7.2
Soybean	2.9	0	42.6	1.1	0.2	46.2	7.0

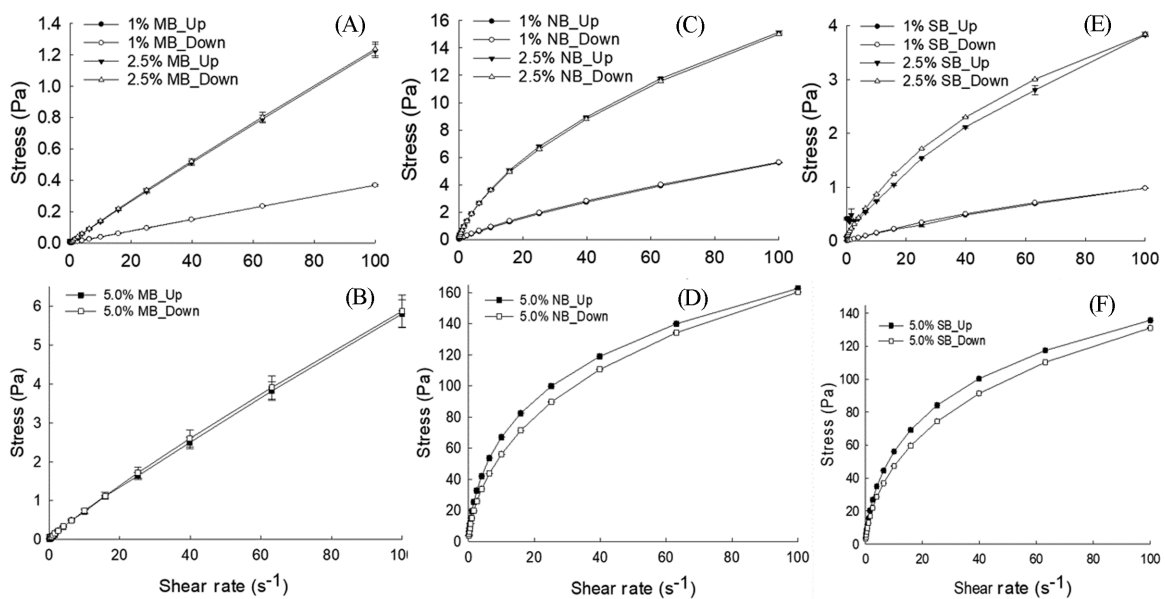


Fig. 1. Steady shear stress of arabinogalactan solution isolated from moth bean (MB), navy bean (NB), and soybean (SB) as a function of shear rate up and down. (A) 1% and 2.5% of MB, (B) 5% of MB, (C) 1% and 2.5% of NB, (D) 5% of NB, (E) 1% and 2.5% of SB, (F) 5% of SB were measured.

액은 MB 분산액에 비하여 탄성적인 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다. Fig. 1에서 MB 분산액은 뉴토니안 유체이며 항복점이 없는데 반하여 NB와 SB 분산액은 의가소성 유체이며 항복점을 보였다. Chang 등(1989)의 연구에 따르면 이러한 유변학적 성질의 차이는 화학적 구성분과 구조의 차이에서 기인하는 것으로 여겨진다(Chang 등, 1989). Sanchez 등(2002)은 전단속도 100 s⁻¹, 농도 4-50% 조건에서 복합적인 AG 다당류인 아라비아 검의 유동저항감소 행동을 관찰하였다(Sanchez 등, 2002). 반면 Salazar-Montoya 등(2012)의 연구에서는 아라비아 검 분산액이 전단속도 500-1,000 s⁻¹, 농도 15-35%에서 뉴토니안 형태를 나타내었다(Salazar-Montoya 등, 2012). 이러한 차이는 높은 전단속도에서는 뉴토니안 행동을 보인다는 Meer(1980)의 연구 내용과 일치하였다(Meer, 1980). 본 연구에서는 비교적 낮은 전단속도와 농도에서 실험하였고 뉴토니안 행동과 유동저항감소 행동을 관찰하였고 이는 뉴토니안 성질과 비뉴토니안 성질을 결정하는데 구조와 순도, 분산액 제법 등이 영향을 미치는 것으로 사료된다(Jimenez-Avalos 등, 2005).

콩류 AGs의 순환전단특성(cycling shear)

시간에 의존하는 유체의 점성도 변화에 대한 성질은 시간에 따라 점성도가 감소하는 틱스트로피(thixotropy)와 증가하는 레오펙틱(rheopectic)으로 측정되며 이 값들은 식품산업 및 제약분야에서 일반적으로 널리 사용되고 있다(Mewis와 Wagner, 2009). 시간이 MB, NB, SB 분산액의 점도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 전단속도 증가와 감소의 과정을 반복하여 순환전단시험을 수행하였다. 전단속도 0.1-100 s⁻¹에서 전단속도와 전단응력의 비율로부터 계산된 5% 분산액 점성도 값은 MB의 경우는 60-290 mPa·s, NB의 경우는 1,603-40,533 mPa·s, SB의 경우는 1,312-35,957 mPa·s이었다. MB 분산액의 경우, 전단속도가 감소하는 동안 얻어진 점성도 값이 전단속도가 증가하는 동안 얻어진 점성도 값보다 크게 나타났다. 이 성질은 콜로이드 분산계에서 그 겔화가 역학적 조작으로 뚜렷하게 가속되는 현상인 레오펙틱(rheopectic)특성이다. NB와 SB의 경우는 전단속도가 증가하는 동안 얻어진 점성도 값이 전단속도 감소기간에서 얻어진 값보다 크게 나타났다. 이 성질은 고분자 분산액에 대하여 흔들여 혼합하는 등 외력을 가하면 유동성을 보이고 외력을 제거하면 유동성이 없어지는 현상인 틱스트로피(thixotropic) 특성이다.

히스테리시스(hysteresis)는 정해진 범위의 전단속도를 증가와 감소시키는 변화 과정 중 관측되는 물질 상태량의 순간적인 값

Table 2. Hysteresis of viscosity of 5% arabinogalactan solution isolated from moth bean, navy bean, and soybean

Shear rate (s ⁻¹)	Hysteresis (mPa · s)		
	Moth Bean	Navy Bean	Soybean
0.099996	163.5	3,430.1	4,290.5
0.158484	106.9	8,284.9	6,017.9
0.251193	81.9	8,374.0	5,292.5
0.398112	74.9	7,264.0	4,270.6
0.630954	53.6	5,920.3	3,302.0
0.999992	34.5	4,549.5	2,626.7
1.584890	25.9	3,505.0	2,249.3
2.511880	8.6	2,7246.0	1,9447.1
3.981090	6.0	2,0622.5	1,585.7
6.309580	3.2	1,5830.3	1,204.4
10.00000	4.1	1,0997.9	876.09
15.84890	4.4	701.0	605.4
25.11890	5.0	407.16	389.7
39.81070	4.3	210.2	226.6
63.09570	2.4	91.8	113.6
100.0000	1.3	23.6	43.6

을 말하며 물질의 구조를 파악할 수 있다(Mewis와 Wagner, 2009). 분산액의 히스테리시스 효과는 전단속도 상승 시 얻어진 전단응력 값과 전단속도 하강 시 얻어진 전단응력 값의 차이로 계산하여 Table 2에 나타내었다. 가장 큰 히스테리시스 값을 살펴보면 레오펙틱 특성을 보이는 MB의 경우 전단속도 0.1 s⁻¹에서 0.164, 틱스트로피 특성을 보이는 NB의 경우 전단속도 0.16 s⁻¹에서 8.285, SB인 경우 전단속도 0.16 s⁻¹에서 6.018이었다. 레오펙틱(rheopectic)의 변화값은 미미하였고 틱스트로피 특성은 NB 변화값이 SB보다 좀 더 크게 나타나 NB분산액이 외력을 제거했을 때 겔-졸 변화 현상이 더 크다는 것으로 보인다. Barnes(1997)은 미세구조를 갖는 모든 액체들은 틱스트로피 성질을 보일 수 있다고 하였고, Li 등(2009)은 아라비아 검 분산액의 시간에 의존하는 분자의 결합은 뉴토니안 행동에서 벗어나게 하고 낮은 전단속도에서 틱스트로피 현상이 나타남을 보였다. 낮은 전단속도에서 틱스트로피 현상을 나타내는 NB, SB 분산액도 아라비아 검과 유사한 시간에 의존하는 분자의 결합성질을 가지고 있음을 확인하였다(Redgwell 등, 2005).

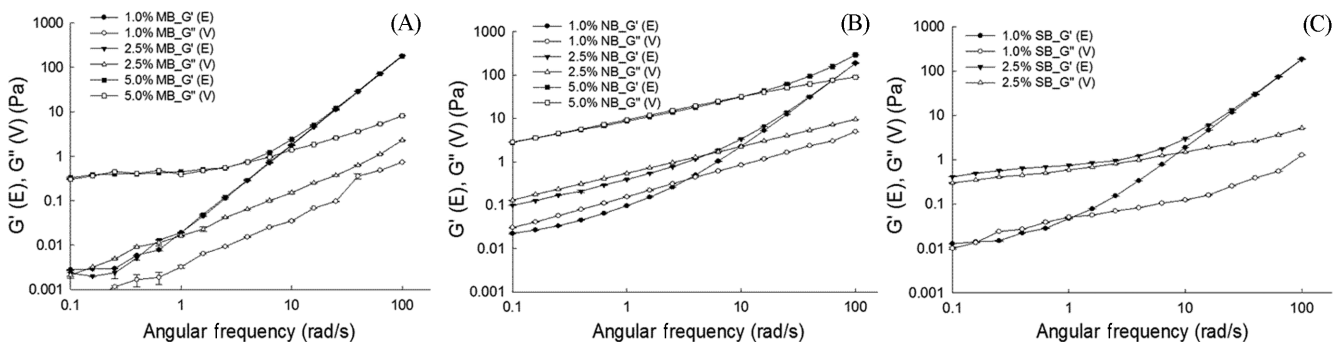


Fig. 2. Viscoelastic properties of arabinogalactan solution isolated from moth bean (MB), navy bean (NB), and soybean (SB) at the linear viscoelastic range with 1.0 rad/s and 3% strain. Changes in storage G' and loss G'' moduli as a function of angular frequency of (A) 1%, 2.5%, and 5% of MB, (B) 1%, 2.5%, and 5% of NB, and (C) 1% and 2.5% of SB are shown.

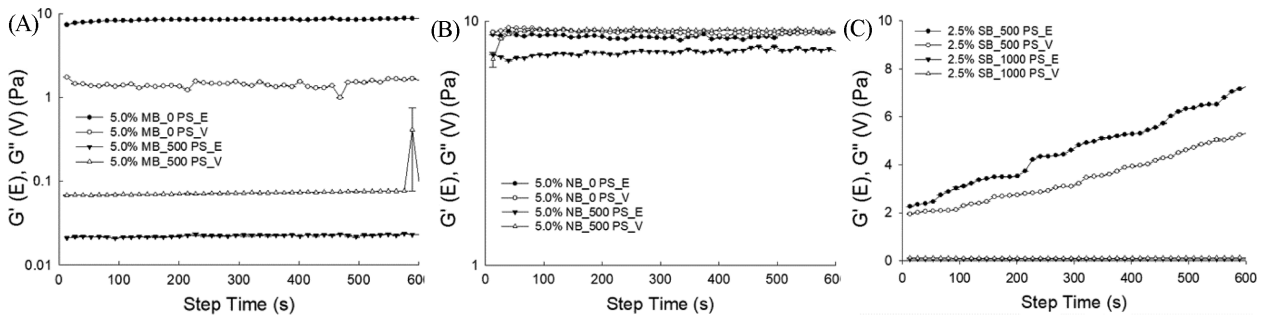


Fig. 3 Storage modulus (G') and loss modulus (G'') as a function of time for arabinogalactan solution of moth bean (MB), navy bean (NB), and soybean (SB) after pre-shearing at 500 s^{-1} shear rate. Data of (A) 5% of MB, (B) 5% of NB, and (C) 2.5% of SB were obtained at 1.0 rad/s and 3% strain.

콩류 AGs의 소진폭 진동 특성 (small amplitude oscillatory)

소진폭 진동전단 측정은 비파괴적으로 다당류의 동적 점탄성 성질을 산출하는 방법이다(Chronakis와 Kasapis, 1995). 콩류의 동적 점탄성 성질을 확인하기 위하여 소진폭 진동전단 측정을 실시한 결과, MB, NB, SB 농도별 분산액은 진동수가 증가함에 따라 G' 와 G'' 의 값이 증가하였다(Fig. 2). 진동수가 큰 범위($10\text{-}100 \text{ rad/s}$)에서는 관성 성질이 나타나는 것으로 판단되어 $1\text{-}10 \text{ rad/s}$ 범위에서 G' 와 G'' 값을 관찰하였다. 1과 2.5% MB 분산액은 G' 의 수치가 G'' 의 수치보다 높게 나타나 점성적 성질보다 탄성적 성질이 크게 나타나 겔 형태 특성을 가진다는 것을 알 수 있었다. 1과 2.5% NB 분산액은 G'' 의 수치가 G' 의 수치보다 높아 탄성적 성질보다 점성적 성질이 크게 나타났고 반죽같이 엉켜있는 특성을 가진다는 것을 알 수 있었다. SB 분산액은 1과 2.5% 농도에서는 MB 분산액처럼 G' 의 수치가 G'' 의 수치보다 높아 점성적 성질보다 탄성적 성질이 크게 나타났다. Jimenez-Avalos 등(2005)에 따르면 $G' > G''$ 일 때 분산액의 행동은 탄성 부분이 우수하며 $G'' > G'$ 일 때는 점성부분이 크게 나타나는 현상으로 아라비아 검은 낮은 진동수에서 점성이 우선적으로 나타나는 성질을 보였고 SB와의 혼합물에서는 탄성성질이 우수하게 나타남을 보였다고 보고하였다(Jiménez-Avalos 등, 2005). 이 현상은 본 논문에서 확인한 NB 분산액은 점성이 우선하여 아라비아 검과 유사하고 SB 분산액은 탄성이 우선하는 SB를 첨가했을 때 나타나는 현상과 유사한 경향을 보였다. MB와 비교적 낮은 농도의 SB에서는 $\tan \delta$ 값이 1보다 작아 탄성적 성질이 컸고 NB와 비교적 높은 농도의 SB에서는 $\tan \delta$ 값이 1보다 커서 점성적 성질이 크게 나타났다. 이 현상은 Singh 등(2016)의 연구에서 $\tan \delta$ 값이 비교적 낮을 때는 메밀 반죽이 탄성적인 성질을 나타내어 강한 반죽의 형태를 가졌고 $\tan \delta$ 값이 비교적 높은 값을 가질 때는 점성적인 특성을 나타내어 약한 반죽형태를 가졌다는 내용과 유사하게 나타났다.

콩류 AGs의 사전전단효과 동적 점탄특성(time-dependent oscillatory)

일정한 주파수와 응력 조건에서 AG 분산액에 500 s^{-1} 를 600초 동안 사전전단(pre-shearing)을 적용한 후 시간의 변화에 따른 저장탄성률(G') 및 손실탄성률(G'')을 Fig. 3에 나타내었다. MB 5% 분산액에 500 s^{-1} 를 600초 동안 사전전단(pre-shearing)을 적용한 후 시간의 변화에 따른 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')은 사전전단을 적용하기 전보다 감소하였다. 저장탄성률 감소율이 손실탄성률 감소율보다 더 크게 나타나 탄성이 점성보다 더 크게 영향을 받는 것을 확인하였다. NB 5% 분산액은 사전전단을 적용한 후에 저장탄성률(G')은 감소하였고 손실탄성률(G'')은 증가하

였으나 그 변화량이 작아서 사전전단의 영향을 크게 받지 않았다. 2.5% SB 분산액인 경우는 시간 변화에 따라 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 모두 증가하였다. Li 등(2009)에 따르면 사전전단속도를 적용했을 때 G' 와 G'' 의 값이 영향을 받는 이유를 평형상태에서 이루어지는 분자간 결합에 의한 것으로 보고하였다(Li 등, 2009). 또한 같은 농도에서는 전단속도가 클수록 분자간 결합이 분리되는 효과가 더 크게 나타났음을 보였고 이는 본 연구 결과인 SB 분산액에 사전 전단속도를 500 s^{-1} 과 1000 s^{-1} 을 적용한 경우와 일치하였다. 이 결과로부터 MB, NB, SB 분산액은 다른 물질에 첨가물 등으로 사용될 때 용액 제조과정에서 사전에 저어주거나 흔들어주는 것으로 점성과 탄성을 증가시킬 수 있을 것으로 판단되고 MB는 사전 과정을 거치게 되면 점성과 탄성이 감소하고 NB는 탄성은 감소, 점성은 조금 증가하는 것으로부터 용액 제조과정에 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

요 약

Moth bean (MB), navy bean (NB), soybean (SB)에서 분리된 arabinogalactans (AGs)의 성분과 유변학적 성질을 조사하였다. AGs의 주성분은 갈락토즈(galactose)와 아라비노스(arabinose)로 총합이 약 59-89%를 나타내었고 갈락토즈와 아라비노스의 비율(G/A)은 MB는 0.21, NB는 0.38, SB는 1.09로 계산되었다. 유변학적 거동을 살펴보기 위하여 1-5% (w/v) AG 용액들의 전단속도(shear rate) $0.1\text{-}100 \text{ s}^{-1}$ 에 따르는 전단응력(shear stress)을 측정하였을 때 MB의 경우 항복점(yield stress)이 없었으나, 5% NB 용액에서는 2.10 Pa , 2.5% SB용액에서는 1.98 Pa 의 항복점이 각각 측정되었다. 순환 전단 측정 결과 5% MB 용액의 경우는 점성도는 전단속도가 증가할 때에 비해 감소할 때 더 큰 값을 나타내어 rheopexy인 유변학적 성질이 나타났다. 반면 5% NB와 SB 용액의 유변학적 성질은 전단속도가 증가할 때의 점성도가 감소할 때의 점성도보다 더 큰 값을 가지는 thixotrophy로 나타났다. 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G'')을 측정된 결과 MB 분산액은 탄성율이, NB 분산액은 점성율이 높게 나타났고 SB 분산액은 비교적 낮은 농도에서는 탄성율이 비교적 높은 농도에서는 점성율이 크게 나타났다. 사전전단(pre-shearing)을 500 s^{-1} 에서 600초 동안 가공 후에 실시한 진동 테스트로 AGs의 구조 회복을 살펴본 결과 MB 5% 용액은 G' , G'' 모두 감소하였고 특히 탄성 부분이 많이 감소하였다. NB 5% 용액의 G' 는 감소하였으나 MB에 비하여 그 폭은 작았고 G'' 는 거의 변화가 없었다. SB 2.5% 용액의 G' , G'' 모두 증가하는 현상을 나타내었다. AGs 용액의 전단 응력과 진동수에 따라 나타나는 점성 및 탄성의 변화 현상을 이용하여 식

품 및 약품 제조에 첨가제 및 가소제로서 물질의 특성을 결정하는데 도움을 줄 수 있다. MB, NB, SB 물질의 유변학적 거동과 화학적 구조 관계를 밝히기 위하여 알디톨 아세테이트 결합 분석과 NMR분석(de Oliveira 등, 2013; Wang 등, 2015)을 통한 분자구조연구를 추가적으로 진행하고자 한다.

감사의 글

본 논문은 2019년도 서일대학교 학술연구비에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다. 시료를 제공해주신 플로리다 주립대학 Dr. Shridhar K. Sathe께 감사를 전합니다.

References

- Barnes HA. Thixotropy-a review. *J. Non-Newton. Fluid.* 70: 1-33 (1997)
- Brummer Y, Kaviani M, Tosh SM. Structural and functional characteristics of dietary fibre in beans, lentils, peas and chickpeas. *Food Res. Int.* 67: 117-125 (2015)
- Castellani O, Guibert D, Al-Assaf S, Axelos M, Phillips GO, Anton M. Hydrocolloids with emulsifying capacity. Part 1-Emulsifying properties and interfacial characteristics of conventional (Acacia senegal (L.) Willd. var. senegal) and matured (Acacia (sen) SUPER GUM™) Acacia senegal. *Food Hydrocolloid.* 24: 193-199 (2010)
- Chang K, Chang D, Phatak L. Effect of germination on oligosaccharides and nonstarch polysaccharides in navy and pinto beans. *J. Food Sci.* 54: 1615-1619 (1989)
- Chronakis IS, Kasapis S. Food applications of biopolymer-theory and practice. pp. 75-109. In: *Developments in Food Science.* Elsevier (1995)
- Daguet D, Pinheiro I, Verhelst A, Possemiers S, Marzorati M. Arabinogalactan and fructooligosaccharides improve the gut barrier function in distinct areas of the colon in the simulator of the human intestinal microbial ecosystem. *J. Funct. Food.* 20: 369-379 (2016)
- de Oliveira, AJB, Cordeiro LM, Gonalves RAC, Ceole LF, Ueda-Nakamura T, Iacomini M. Structure and antiviral activity of arabinogalactan with (1→6)-β-d-galactan core from *Stevia rebaudiana* leaves. *Carbohydr. Polym.* 94: 179-184 (2013)
- Dion C, Chappuis E, Ripoll C. Does larch arabinogalactan enhance immune function? A review of mechanistic and clinical trials. *Nutr. Metab.* 13: 28 (2016)
- Estévez JM, Kieliszewski MJ, Khitrov N, Somerville C. Characterization of synthetic hydroxyproline-rich proteoglycans with arabinogalactan protein and extensin motifs in arabidopsis. *Plant Physiol.* 142: 458-470 (2006)
- Furuta H, Maeda H. Rheological properties of water-soluble soybean polysaccharides extracted under weak acidic condition. *Food Hydrocolloid.* 13: 267-274 (1999)
- Haq S, Adams G. Structure of an arabinogalactan from Tamarack (*Larix laricina*). *Can. J. Chem.* 39: 1563-1573 (1961)
- Jimnez-Avalos H, Ramos-Ramrez E, Salazar-Montoya J. Viscoelastic characterization of gum arabic and maize starch mixture using the Maxwell model. *Carbohydr. Polym.* 62: 11-18 (2005)
- Li X, Fang Y, Al-Assaf S, Phillips GO, Nishinari K, Zhang H. Rheological study of gum arabic solutions: Interpretation based on molecular self-association. *Food Hydrocolloid.* 23: 2394-2402 (2009)
- Meer C. *Handbook of water-soluble gums and resins.* New York: McGraw-Hill (1980)
- Mewis J, Wagner NJ. Thixotropy. *Adv. Colloid Interfac.* 147: 214-227 (2009)
- Motamedzadegan A, Naeli MH, Maghsoudlou E, Bahri SMH, Belgheisi S, Babaei ZEA. Effects of basal seed gum and carboxymethyl cellulose gum on rheological properties and flow behavior of pomegranate paste. *J. Food Meas. Charact.* 13: 87-96 (2019)
- Nunes FM, Coimbra MA, Duarte AC, Delgadillo I. Foamability, foam stability, and chemical composition of espresso coffee as affected by the degree of roast. *J. Agr. Food Chem.* 45: 3238-3243 (1997)
- Redgwell R, Schmitt C, Beaulieu M, Curti D. Hydrocolloids from coffee: physicochemical and functional properties of an arabinogalactan-protein fraction from green beans. *Food Hydrocolloid.* 19: 1005-1015 (2005)
- Renkema, JMS. Relations between rheological properties and network structure of soy proteins gels. *Food Hydrocolloid.* 18: 39-47 (2004)
- Salazar-Montoya J, Jimenez-Avalos H, Ramos-Ramirez E. Effects of gum arabic concentration and soy proteins on the flow and viscoelasticity of their dispersion. *Int. J. Food Prop.* 15: 891-902 (2012)
- Sanchez C, Renard D, Robert P, Schmitt C, Lefebvre J. Structure and rheological properties of acacia gum dispersions. *Food Hydrocolloid.* 16: 257-267 (2002)
- Sanchez C, Schmitt C, Kolodziejczyk E, Lapp A, Gaillard C, Renard D. The acacia gum arabinogalactan fraction is a thin oblate ellipsoid: a new model based on small-angle neutron scattering and ab initio calculation. *Biophys J.* 94: 629-639 (2008)
- Singh N, Kaur A, Katyal M, Bhinder S, Ahlawat AK, Singh AM. Diversity in quality traits amongst Indian wheat varieties II: Paste, dough and muffin making properties. *Food Chem.* 197: 316-324 (2016)
- Susheelamma N, Rao M. Isolation and characterization of arabinogalactan from black gram (*Phaseolus mungo*). *J. Agr. Food Chem.* 26: 1434-1437 (1978)
- Susheelamma N, Rao M. Functional role of the arabinogalactan of black gram (*Phaseolus mungo*) in the texture of leavened foods (steamed puddings). *J. Food Sci.* 44: 1310-1313 (1979)
- Van den Bulck K, Swennen K, Loosveldt AMA, Courtin CM, Brijs K, Proost P, Van Damme J, Van Campenhout S, Mort A, Delcour JA. Isolation of cereal arabinogalactan-peptides and structural comparison of their carbohydrate and peptide moieties. *J. Cereal Sci.* 41: 59-67 (2005)
- Wang H, Shi S, Bao B, Li X, Wang S. Structure characterization of an arabinogalactan from green tea and its anti-diabetic effect. *Carbohydr. Polym.* 124: 98-108 (2015)
- White E. The constitution of arabo-galactan. IV. The structure of the repeating unit. *J. Am. Chem. Soc.* 64: 2838-2842 (1942)
- Wolfrom M, Patin D. Carbohydrates of the coffee bean. IV. An Arabinogalactan1. *J. Organic Chem.* 30: 4060-4063 (1965)