

## Hypochlorite에 의한 한국산 옥수수 전분의 산화특성

한진숙 · 안승요

서울대학교 생활과학대학 식품영양학과

### Characteristics in Oxidation of Korean Corn Starch with Sodium Hypochlorite

Jin-Suk Han and Seung-Yo Ahn

Department of Food and Nutrition, Seoul National University

#### Abstract

Effects of sodium hypochlorite (NaOCl) concentration, temperature and pH on oxidation mechanism of corn starch were investigated. The rate of oxidation was dependent on the concentration of hypochlorite, pH and temperature of oxidation. The reaction was either first or second order depending on the concentration of NaOCl. At oxidant concentration of 0.75~3.0% active Cl/g starch, the reaction was first-order and it was second-order at 3.75~4.5% active Cl/g starch. The first-order rate constants were increased with increasing oxidant concentration. The rate of oxidation of starch was highest at pH 7 and decreased with increasing acidity or alkalinity of the medium. As the reaction temperature increased, the rate of oxidation was increased.

Key words: corn starch, sodium hypochlorite, rate of oxidation, rate constant

## 서 론

전분은 식품공업을 비롯하여 제지, 의류 및 의약품 등의 산업에 다양하게 사용되고 있다. 최근 들어서 전분은 영양적 가치보다는 식품가공시 용이성이나 식품에 특징적인 특성을 부여하기 위하여 더 많이 이용되고 있다<sup>(1,2)</sup>. 대부분의 식품에서 바람직한 전분의 성질은 pH 안정성, 점도 안정성(viscosity stability), 제조 과정에서 전분의 내성(processing tolerance), 질감 특성(texture properties), 저장시 안정성(shelf stability), 입자간의 응집성(particular integrity), 유화 안정성(emulsion stability)과 좋은 표면 특성(good surface appearance) 등을 가지는 것이다<sup>(1,3)</sup>. 그러나 전분의 성질은 기본적으로 전분의 출처와 입자의 성질에 따라 크게 영향을 받기 때문에 바람직한 특성을 만족시키지 못하여 이용에 한계가 있다. 따라서 지난 수십 년간 전분의 이용성을 확대시키고자 다양한 방법으로 전분의 변성을 시도하여 전분에 새로운 성질을 부여하거

나 원래의 불리한 성질을 개선하려는 많은 노력이 있었다<sup>(1,6)</sup>.

전분의 성질을 변화시키는 방법으로는 방사선 조사, 고주파 처리와 습열처리 등의 물리적 처리와 산화에 의한 음이온, 양이온 및 알킬기의 도입 또는 가교반응 등을 이용한 다양한 방법이 이용되고 있다<sup>(7,8)</sup>. 전분의 산화 과정에서 가장 흔하게 사용되는 산화제는 sodium hypochlorite이며 드물게 hypobromite, gaseous chlorine과 permanganate 등이 사용되고 있다<sup>(9)</sup>. 전분의 산화는 전분 사슬 내의 하이드록실기가 알데히드, 케토와 카르복실기로 전환되고, 전분의 분자 사슬이 부분적으로 끊어지게 되어 다양한 성질의 변화를 초래하게 된다<sup>(10,11)</sup>. 본 연구에서는 한국산 옥수수로 제조한 정제 전분을 시료로 다양한 pH와 온도에서 sodium hypochlorite 용액을 처리하여 조건에 따른 산화반응의 기작을 활성 염소 소모량과 전분내 도입되는 카르복실기 함량 변화를 이용하여 분석하였다. 이러한 산화기작을 규명함으로써 산화 전분의 이화학적 특성과 산화 전분의 분자 구조적 변화가 기능 특성에 미치는 영향을 예측하여 산화 전분의 식품에서의 이용 확대를 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

Corresponding author: Seung-Yo Ahn, Department of Food and Nutrition, Seoul National University, San 56-1 Shillim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

## 재료 및 방법

### 시료

옥수수는 홍천의 옥수수 작물 시험장에서 1994년에 수확한 광합속 품종을 사용하였다.

### 옥수수 전분의 제조

옥수수 전분은 알칼리 침지법<sup>(12)</sup>에 의하여 분리하였다. 옥수수를 물에 담그어 24시간 동안 불린 후 물기를 제거하였다. 불린 옥수수 300 g에 0.2% 수산화나트륨 용액 1500 mL를 가하여 블랜더로 5분간 마쇄한 후 100 메시 체와 400 메시 체를 차례로 통과시켰다. 얻어진 침전물은 위에 노란 층이 없어지고 뷰렛 반응이 음성이 될 때까지 0.2% 수산화나트륨 용액으로 반복 처리하고, 증류수로 중성이 될 때까지 씻어 정제 전분을 얻었다. 얻어진 전분은 실온에서 건조한 후 분쇄하여 100 메시 체에 통과시켰다. 정제 옥수수 전분의 일반성분은 수분 12.5%, 조단백질 0.26%, 조지방 0.26%와 회분 0.08%였다.

### Sodium hypochlorite (NaOCl)의 활성 염소량

AOAC법<sup>(13)</sup>에 의하여 sodium hypochlorite (NaOCl) 용액 내의 활성 염소량(active Cl)을 정량하여 옥수수 전분을 산화시킬 때 NaOCl 용액의 사용량을 결정하였다. NaOCl 용액 20 mL을 1000 mL로 희석하여, 이 용액 중 50 mL을 취하였다. 이 용액에 0.1 N arsenic trioxide (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)용액 50 mL을 넣은 후 1% 가용성 전분 용액을 지시약으로 사용하여 0.1 N 요오드 용액으로 적정하고 다음 식에 의하여 활성 염소량(active Cl)을 계산하였다.

$$mL\ 0.1\ N\ As_2O_3 - mL\ 0.1\ N\ Iodine = mL\ 사용된\ As_2O_3 \\ 1\ mL\ 0.1\ N\ As_2O_3 = 0.001773\ g\ active\ Cl$$

위의 방법에 따라 sodium hypochlorite 용액(Sinyo Chem.)내의 활성 염소량(active Cl)을 정량 하였을 때 sodium hypochlorite 용액 1 L에는 35 g active Cl이 포함되어 있었다.

### 전분의 산화

Whistler<sup>(14)</sup>의 방법을 수정하여 산화 전분을 제조하였다. 옥수수 전분 20 g(건량 기준)을 50 mL 증류수에 분산시킨 용액을 25°C 항온 수조에서 30분간 교반하였고, 일정 농도의 활성염소를 포함하는 NaOCl 용액 50 mL을 전분 현탁액에 혼합하여 반응 용액의 활성 염소량이 0.75, 1.5, 2.25, 3.0, 3.75와 4.5% active Cl/g

starch가 되도록 하고, 1 N 염산 용액으로 반응액의 pH를 7.0으로 조정하였다. 반응은 25°C에서 2시간 동안 하였으며, 반응 중 pH의 감소는 1 N 수산화나트륨 용액으로 조절하여 반응 기간동안 반응액의 pH를 계속 7.0으로 유지하였다. 반응이 완료된 후 반응 용액은 5배의 95% 에탄올과 혼합하여 Whatman No.42 여과지로 여과하였고, 걸러진 산화 전분은 다시 500 mL 에탄올에 분산시켜 30분간 교반하고 여과하는 과정을 3회 반복한 후 99% 에탄올로 씻어 주면서 여과하였다. 얻어진 산화 전분은 상온에서 24시간 건조시켜 60 메시 체를 통과시켰다. 전분의 산화에 pH와 온도가 미치는 영향을 알아보기로 1.5% active Cl/g starch의 NaOCl 농도로 20°C에서 pH 4.5, 7.0과 10.5로 하여 전분을 산화시켰을 때와 pH 7.0에서 4°C, 25°C와 35°C로 온도를 변화하여 전분을 산화시켰다.

### 전분의 산화시 염소 소모량의 변화 측정

Whistler<sup>(15)</sup>의 방법을 수정하여 전분을 산화시키는 동안에 일정한 시간 간격(5분~120분)으로 산화 전분 용액 10 mL을 취하여 Whatman No.42 여과지로 여과한 여액에 10% KI용액 10 mL과 아세트산 5 mL을 첨가한 후 0.1 N sodium thiosulfate로 적정하였다. 소비된 염소량은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$Cl\ (mg/g\ starch) = \frac{(a-b) \times V \times N \times 35.5}{10 \times W}$$

a: 10 mL NaOCl 용액(blank)을 적정하는데 사용된 0.1 N sodium thiosulfate 용액의 mL

b: 전분을 포함한 10 mL NaOCl 용액을 적정하는데 사용된 0.1 N sodium thiosulfate 용액의 mL

V: 전분을 산화시키는데 사용한 총 NaOCl 용액의 부피 (mL)

N: sodium thiosulfate 용액의 노르말 농도

W: 전분의 건량 (g)

### 산화 전분의 카르복실기 함량 측정

Wing<sup>(16)</sup>의 방법으로 산화 전분내에 존재하는 카르복실기 함량을 정량 하였다. 산화 전분 15 g을 증류수 50 mL에 분산시키고, 20% 황산 용액으로 산화 전분 용액의 pH를 2.0으로 조정한 후 30분간 격렬하게 교반하였다. 이 용액을 95% 에탄올 500 mL에 분산, 여과한 후 95% 에탄올로 5회 씻어 주고 여과하여 상온에서 24시간 건조시켜 60메시 체를 통과시켰다. 이와 같이 제조한 시료 1.0 g을 50 mL 증류수에 분산시켜 0.1 N 수산화나트륨 용액 10 mL을 넣고, 30분간 격렬

하게 교반한 후 0.1% 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 이용하여 0.1 N 염산으로 역적정하였다. 환산 인자 (conversion factor)는 구연산을 기준으로 하여 다음 식에 따라 산화 전분 내의 카르복실기 함량을 구하였다.

$$\text{COOH (mg/g starch)} = (a \times F \times b) / S$$

- a: 0.1 N 수산화나트륨 용액 mL
- b: 0.1 N 수산화나트륨 용액 1 mL에相当하는 유기산의 양(0.0064 g 구연산)
- F: 0.1 N 수산화나트륨 용액의 factor
- S: 시료 무게 (g)

### 결과 및 고찰

Sodium hypochlorite 농도에 따른 전분의 산화 속도 다양한 NaOCl 농도(0.75~4.5% active Cl/g starch at 25 °C, pH 7.0)에서 전분의 산화 반응속도는 시간에 따른 활성 염소량을 나타내는 Fig. 1로부터 반응속도를 적분 방법(integration method)으로 아래의 두 식을 사용하여 각각 1차와 2차 반응 속도 상수  $k_1$ 과  $k_2$ 를 구하였다<sup>(17)</sup>.

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \tag{1}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \left( \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \tag{2}$$

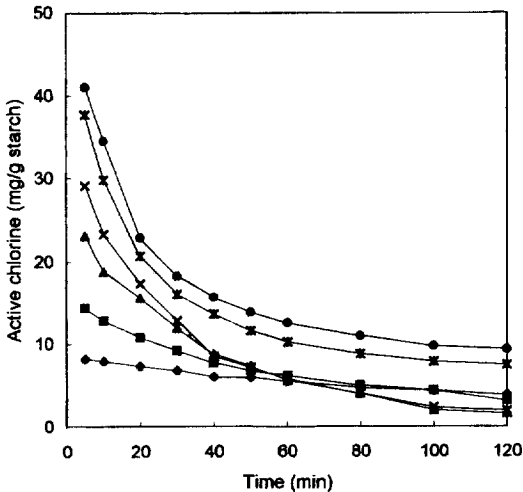


Fig. 1. Reduction of active chlorine content during the oxidation of corn starch with various concentration of NaOCl (pH 7.0 at 25°C). ◆—◆: 0.75% active Cl/g starch, ■—■: 1.5% active Cl/g starch, ▲—▲: 2.25% active Cl/g starch, X—X: 3.0% active Cl/g starch, \*—\*: 3.75% active Cl/g starch, ●—●: 4.5% active Cl/g starch.

- $k_1$ : The first-order rate constant
- $k_2$ : The second-order rate constant
- $C_0$ : Initial oxidant concentration
- C: Residual oxidant concentration after time t
- t: time

Fig. 2는 (1)의 식으로 Fig. 1을 도식화한 것으로 3.75% 이상의 산화제 농도에서는 선형에서 벗어나는 것으로 나타났다. 따라서 3.75% 이상의 농도에서는 (2)의 식으로 데이터를 도식화하였을 때 Fig. 3에서처럼 선형으로 나타났다. 이 결과로부터 산화반응은 산화제가 3.0% active Cl/g starch 까지의 농도에서는 1차 반응, 3.75% active Cl/g starch 이상의 농도에서는 2차 반응을 따르는 것으로 해석하였으며, 산화제의 농도가 증가되면서 반응 차수가 변화되는 것으로 나타났다. 반응속도 상수는 Table 1에 정리하였으며, 1차 반응을 따르는 산화제 농도에서 2.25% active Cl/g starch까지는 산화제 농도가 증가됨에 따라 반응속도 상수가 증가되었고, 그 이후의 농도에서는 반응속도 상수가 거의 일정한 값을 보였다. Patel<sup>(17)</sup>은 pH 7에서 산화제 농도에 따라 반응속도가 1차식을 따르나 산화제의 농도가 증가됨에 따라 반응속도 상수가 증가하여 불균일계의 반응에서는 산화제 이외에 다른 요인에 의하여 반응속도가 영향을 받는다고 제안하였다. 한편, Suzuki 등<sup>(18)</sup>은 전분의 산화는 확산 속도와 반응속도의 두 단계가 산화 반응속도를 조절하는 불균일계 반응

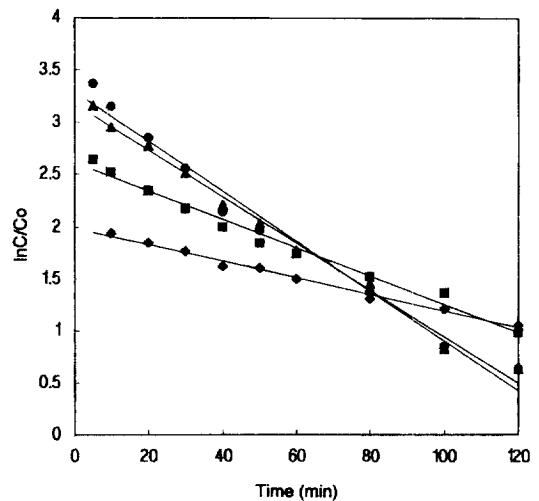


Fig. 2. Analysis of reaction order during the oxidation of corn starch with NaOCl (pH 7.0 at 25°C): First-order. ◆—◆: 0.75% active Cl/g starch, ■—■: 1.5% active Cl/g starch, ▲—▲: 2.25% active Cl/g starch, ●—●: 3.0% active Cl/g starch.

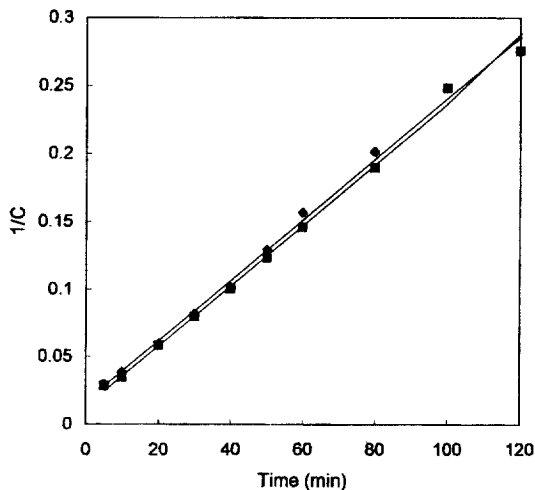


Fig. 3. Analysis of reaction order during the oxidation of corn starch with NaOCl (pH 7.0 at 25°C): Second-order. ◆—◆: 3.75% active Cl/g starch, ■—■: 4.5% active Cl/g starch.

Table 1. Rate constant of oxidation of corn starch at various initial concentration at 25°C and pH 7.0

Oxidant Conc. <sup>1)</sup>	Reaction Order	k <sup>2)</sup>
0.75	First	0.0080
1.5		0.0136
2.25		0.0223
3.0		0.0239
3.75		0.0189
4.5	Second	0.0193

<sup>1)</sup>% active Cl/g starch

<sup>2)</sup>Unit: min

으로 이 두 단계의 반응 조절에 따라 반응 차수가 결정된다고 하였다. 즉, 산화 반응속도는 온도와 pH에 따라 반응속도가 빠른 조건에서는 1차 반응, 그 반대의 조건에는 2차 반응을 따른다고 하였다. 산화제의 농도가 낮을 때는 반응량이 산화제의 이동량보다 커서 반응이 빠르게 이루어지므로 흡착이 반응속도를 조절하게 되며, 산화제의 농도가 증가되면 산화제의 이동량이 반응량보다 커지기 때문에 반응 속도가 느려지는 것으로 생각된다. 따라서 초기에 활성 염소량의 급격한 감소는 흡착에 의해 나타나는 현상으로 산화제 농도가 증가되면서 산화제의 초기 흡착량이 증가되어 반응속도 상수가 증가되는 것으로 생각된다.

Kamel 등<sup>(19)</sup>과 EL-Thamuth<sup>(20)</sup> 등은 전분의 산화시 염소 소모량의 크기는 NaOCl의 분해 형태와 전분에 대한 NaOCl 분해 산물의 친화력(affinity)과 유용성(availability)에 의해 영향을 받아 후반부에서 산화 반응의 완만한 진행은 유효한 NaOCl량의 감소와 전분 입자가

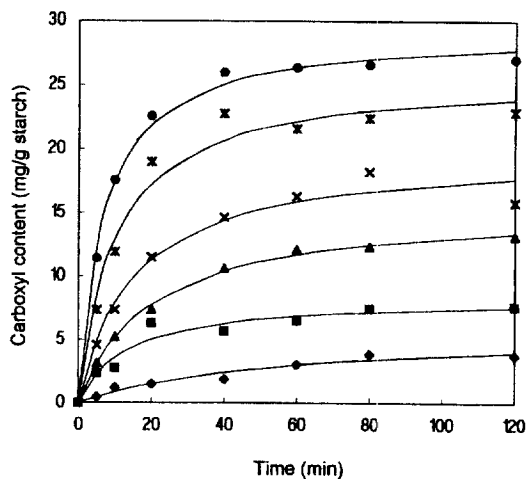


Fig. 4. Effect of sodium hypochlorite concentration on the carboxyl content of oxidized corn starches (pH 7.0 at 25°C). ◆—◆: 0.75% active Cl/g starch, ■—■: 1.5% active Cl/g starch, ▲—▲: 2.25% active Cl/g starch, ×—×: 3.0% active Cl/g starch, \*—\*: 3.75% active Cl/g starch, ●—●: 4.5% active Cl/g starch.

산화에 의해 분해되고, 작용기가 도입되면서 산화가 진행되는 것을 방해하는 것에 기인한다고 하였다.

0.25% active Cl/g starch 농도에서는 염소 소모량이 시간에 직선적으로 증가하나 그 이상의 농도에서는 초기에 급격한 증가를 보였다. 산화제 농도의 증가에 따른 급격한 반응 속도의 증가는 높은 농도에서 NaOCl/OCl의 유용성이 커지기 때문이며, 이처럼 빠르게 산화가 진행됨으로 인해 산화 생성물이 증가하게 되고 산화에 유용한 전분의 작용 위치가 감소하게 되어 산화 속도가 느려지는 것으로 생각된다.

산화에 따른 전분내 카르복실기 함량은 Fig. 4와 같다. 반응 초기에 급격히 증가하다가 반응이 진행되면서 완만하게 증가하였으며, NaOCl 농도가 증가함에 따라 카르복실기의 생성량도 증가하였다.

Hebeish 등<sup>(9)</sup>과 Forssell 등<sup>(21)</sup>은 NaOCl로 전분을 산화시킬 때 전분의 종류에 따라 NaOCl의 분해 속도와 작용 방식에 차이가 있어 전분의 종류에 따라 염소 소모량에 따른 카르복실기의 생성 비율이 다르다고 하였다. 괴경 전분인 감자 전분은 곡류 전분보다 산화에 대한 반응성이 큰 것은 B형의 결정구조가 곡류 전분의 A형 결정구조보다 덜 안정하기 때문이라고 하였다<sup>(22)</sup>. 또한 카르복실기와 카보닐기는 산화 반응이 진행되면서 생성량이 증가하며, 카보닐기에 대한 카르복실기의 생성 비율이 증가한다고 하였다. 한편 호화 전분 용액을 이용하는 경우 전분 현탁액보다 반응성이 높게 나타나 전분 입자의 구조 변화가 NaOCl을 이용한 산화

에서 전분의 반응성에 영향을 준다고 하였다<sup>(23,24)</sup>.

전분의 산화에 대한 pH와 온도의 영향

동일한 NaOCl 농도(1.5% active Cl/g starch)에서 pH에 따른 염소 소모량과 카르복실기 생성량은 Fig. 5와 같다. 전분의 산화 속도는 pH 7에서 가장 빠른 것으로 나타나 이 전의 연구 결과와 일치하였다<sup>(19,20)</sup>. pH 10.5에서는 산화 반응이 매우 느리게 진행되어 120분이 경과하여도 염소 소모량이 다른 pH에서보다 아주 낮게 나타났다. 산성 pH에서는 60분까지는 반응이 서서히 이루어지다가 그 이후에 반응 속도가 급격히 증가하였다. Kamel 등<sup>(19)</sup>은 이러한 갑작스러운 반응 속도의 증가는 산화 반응 동안에 NaOCl 자체가 분해되어 NaOH가 생성되어 pH가 중성 근처로 바뀌게 되어 산화 반응이 일어나기 좋은 환경이 되기 때문이라고 하였으나 본 실험에서는 반응과정중 pH를 중성으로 계속 조정하여 이러한 영향을 받지는 않은 것으로 생

각된다. NaOCl을 이용한 전분의 산화는 용액의 pH에 따라 NaOCl의 분해 산물이 다르기 때문에 산화 속도와 반응 생성물의 특성에 영향을 준다<sup>(15)</sup>. 동일한 NaOCl 농도(1.5% active Cl/g starch)에서 온도에 따른 염소 소모량과 카르복실기 생성량은 Fig. 6과 같다. 35°C에서는 30분 이후부터 염소 소모량이 더 이상 증가하지 않아 용액내 염소를 모두 소비한 것으로 생각되며, 4°C에서는 반응이 서서히 이루어져 시간에 따라 염소 소모량이 거의 직선 관계로 증가하고 120분 후에도 반응이 계속 진행되었다. Fig. 7은 온도에 따른 전분의 산화 속도를 1차식으로 해석한 결과로 온도가 증가됨에 따라 속도 상수(k)값이 증가되어 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. EL-Thamuth 등<sup>(20)</sup>은 온도의 증가시 초기에 산화 속도가 빠르게 증가하는 것은 온도가 높아짐에 따라 NaOCl의 분해 속도가 빨라지기 때문이라고 설명하였다. 한편 Arrhenius 식으로부터 산화 반응의 활성화 에너지를 계산하였을 때 1차반

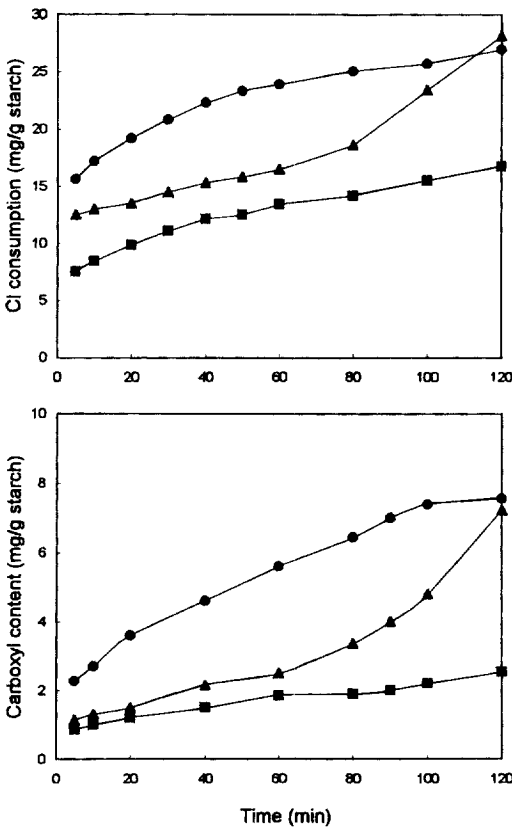


Fig. 5. Effect of pH on the chlorine consumption and the carboxyl content during the oxidation of corn starch with NaOCl (1.5% active Cl/g starch) at 25°C. ▲—▲: pH 4.5, ●—●: pH 7.0, ■—■: pH 10.5.

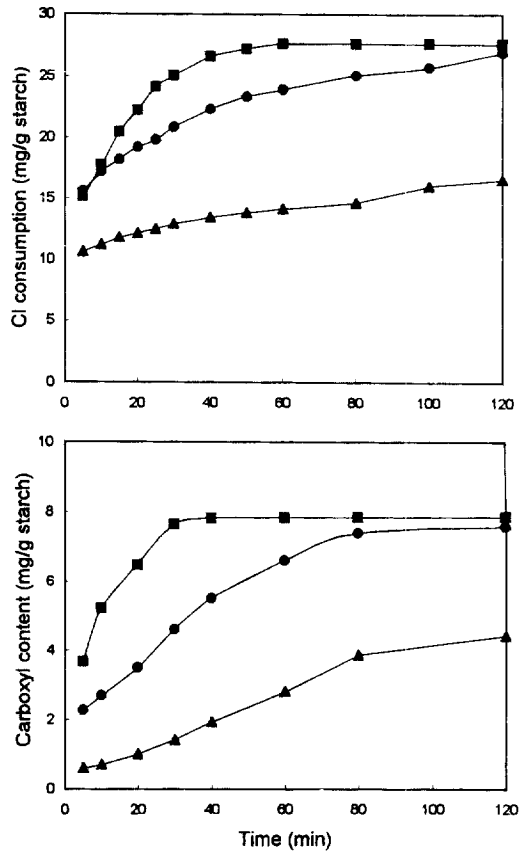


Fig. 6. Effect of temperature on the chlorine consumption and the carboxyl content during the oxidation of corn starch with NaOCl (1.5% active Cl/g starch) at pH 7.0. ▲—▲: 4°C, ●—●: 25°C, ■—■: 35°C.

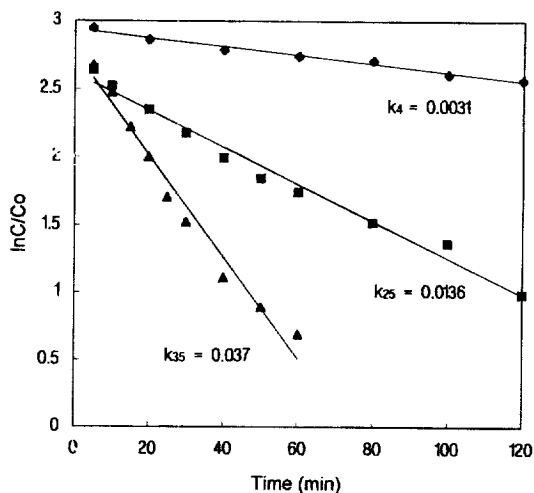


Fig. 7. Analysis of reaction order during the oxidation of corn starch with NaOCl at various temperature (1.5 % active Cl/g starch): First-order.

응의 활성화 에너지는 약 13.45 kcal/mol이었다. 이전의 연구를 살펴보면 1차반응의 활성화 에너지는 15 kcal/mol이고 2차반응의 활성화 에너지는 17.5 kcal/mol로 산화 반응의 전체 활성화 에너지는 15 kcal/mol이었다고 보고하였다<sup>(18)</sup>.

본 연구결과 NaOCl을 이용한 전분의 산화는 산화제의 농도, pH와 온도의 영향을 받는다. 따라서 산화 조건에 따라 다양한 정도로 전분내 카르복실기와 같은 작용기의 도입 및 전분의 분자구조를 변화시켜 전분의 이용성을 확대시킬 수 있다.

## 요 약

본 연구는 옥수수 전분을 sodium hypochlorite (NaOCl)로 산화시킬 때 산화제의 농도, pH와 온도가 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 전분의 산화 반응은 NaOCl 농도, pH와 온도의 영향을 받았다. 산화반응은 산화제가 3.0% active Cl/g starch 이하의 농도에서는 1차 반응, 3.75% active Cl/g starch 이상의 농도에서는 2차 반응으로 나타났다. 1차 반응에서 산화제의 농도가 2.25% active Cl/g starch 까지는 반응속도 상수가 증가하였고, 그 이후의 농도에서는 일정한 값을 보였다. 산화에 따른 전분내 카르복실기 함량은 반응 초기에 급격히 증가하다가 반응이 진행되면서 증가정도가 완만해졌으며, NaOCl 농도가 증가함에 따라 카르복실기의 생성량도 증가하였다. 동일한 NaOCl 농도(1.5% active Cl/g starch)에서 전분의 산화는 pH 7에

서 가장 빠르게 진행되었다. 온도에 따른 전분의 산화속도를 1차식으로 해석한 결과, 온도가 증가됨에 따라 속도 상수(k)값이 증가되어 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있었다. 한편 Arrhenius 식으로부터 산화 반응의 활성화 에너지를 계산하였을 때 1차반응의 활성화 에너지는 약 13.45 kcal/mol이었다.

## 문 헌

1. Wurzburg, O.B. and Szymanski, C.D.: Modified starch for the food industry. *J. Agric. Food Chem.*, **18**, 977 (1970)
2. Tomas, E.: Starch as a functional ingredient. *Food Tech.*, 59 (1985)
3. Alexander, R.J.: Modified starches and their uses in food application. Korea Corn Processing Industry Association, U.S. Grains Council (1995)
4. Wurzburg, O.B.: Forty years of industrial starch research. *Cereal Foods World*, **31**, 897 (1986)
5. Filer, L.J. Jr.: Modified starch-an update. *J. Am. Diet. Assn.*, **88**, 342 (1988)
6. Seib, P.A. and Maningat, A.: Modified starches for food. AACC short course, *Starch: Structure, Properties and Food Uses*. Chicago, Illinois (1983)
7. Jane, J.L.: Preparation and food applications of physically modified starches. *Trends in Food Sci. and Technol.*, **3**, 145 (1992)
8. Wurzburg, O.B.: *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Inc. (1986)
9. Hebeish, A., Thalouth, A.E., Refai, R and Ragheb, A.: Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. *Stärke*, **41**, 293 (1989)
10. Smith, P.S.: Starch derivatives and their use in foods in *Food Carbohydrates*, Ed by Lineback, D.R. and Inglett, G.E., Avi Publishing Co., Inc. Westport Conn., 237-269 (1982)
11. Pomeranz, Y.: Carbohydrates: Starch in *Functional Properties of Food Components*, 2nd ed, Academic Press. Ch. 2, 68-69, (1991)
12. Yamamoto, K.: Studies on rheological properties of potato starches in the practical application. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, **28**, 206 (1981)
13. Morwitz, W.: AOAC methods of analysis. 15th ed., Washington (1990)
14. Whistler, R.L.: Oxidation in *Method in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 4, Academic Press, 313-315 (1964)
15. Whistler, R.L.: Oxidation in *Method in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 3, Academic Press, 165-185 (1964)
16. Wing, R.E.: Oxidation of starch by thermochemical processing. *Stärke*, **46**, 414 (1994)
17. Patel, K.F., Mehta, H.U. and Srivastava, H.C.: Kinetics and mechanism of oxidation of starch with sodium hypochlorite. *J. App. Polymer Sci.*, **18**, 389 (1974)
18. Suzuki, H., Hashimoto, Y., Kawabata, H. and Ohira, T.: Studies on oxidation of corn starch granules by sodium hypochlorite. Part II. Kinetics. *J. Jap. Soc. Starch Sci.*, **26**, 211 (1979)

19. Kamel, M., Hebeish, A. and Abd, E.T.: Action of sodium hypochlorite on carboxymethyl cellulose. *Textile Res. J.*, 450 (1971)
  20. EL-Thamuth. I.D., Hanna, H.L. and Hebeish, A.: Oxidation of carboxymethyl starch with sodium hypochlorite. *Textile Res. J.*, 209 (1977)
  21. Forssell, P., Hamunen, A, Autio, K., Suortti, T. and Poutanen, K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Stärke*, 47, 371 (1995)
  22. Zobel, H.F.: Starch granule structure in *Developments in Carbohydrate Chemistry*. Ed by Alexander, J. and Zobel, H.F., American Association of Cereal Chemistry, St. Paul, USA, 1-36 (1992)
  23. Schmorak, J., Mejjler, D. and Lewin, M.: A study of the mild oxidation of wheat starch and waxy maize starch by sodium hypochlorite in the alkaline pH range. *Stärke*, 4, 278 (1962)
  24. Blanshard, J.M.V.: Starch granule structure and function: A physicochemical approach in *Starch Properties and Potential*. Ed by Galliard, T., Thon Willey and Sons Ltd., Ch. 2, 16-54 (1987)
- 
- (1997년 11월 6일 접수)