

수분-열처리와 노화에 의해 고아밀로오스 옥수수전분으로부터 형성된 효소저항전분의 특성비교

권미라 · 신말식^{1*}

나비스코(주) 연구소, 뉴저지, 미국, ¹전남대학교 식품영양학과

초 록 : 고아밀로오스 옥수수전분인 Hylon V와 Hylon VII을 사용하여 수분-열처리 및 노화하고 효소저항 전분을 분리하여 열적 특성 및 입자 형태를 각각 DSC와 현미경으로 조사하였다. 처리 후 효소저항 전분의 수율은 두 전분이 비슷한 경향으로 증가하였으나 아밀로오스 함량이 높은 Hylon VII이 Hylon V보다 더 높았다. 특히 수분-열처리에 의해 효소저항성이 크게 증가되어 생전분과 수분-열처리 전분의 효소저항 전분 수율은 Hylon V의 경우는 11.4%에서 26.6%로, Hylon VII의 경우는 15.9%에서 32.8%로 증가하였으나 노화전분은 생전분보다 약간 증가하였다. DSC에 의하면 수분-열처리로 호화온도가 증가되고 엔탈피가 감소하나, 노화된 전분은 140°C 근처에서 피크를 보였다. 생전분과 수분-열처리 전분에서 분리한 효소저항 전분은 폭넓은 곡선을 나타낸 반면, 노화전분에서 분리한 효소저항 전분은 150°C 근처에서 날카로운 피크를 나타냈다. 수분-열처리에 의해 전분 입자의 형태나 복굴절은 그대로 유지되었으나 노화전분은 호화 중에 용출된 아밀로오스에 의해 입자들이 서로 엉켜 있었다. 수분-열처리 전분에서 분리된 효소저항 전분은 요드 염색으로 남색을 보여 생전분이나 노화전분에서 분리된 효소저항 전분보다 효소저항성이 큼을 알 수 있었다.(1997년 9월 8일 접수, 1997년 9월 25일 수리)

서 론

전분은 식물에 존재하는 주요 저장 탄수화물로서 인류의 주 에너지원의 하나로 이용되어 오고 있다. 그러나 최근 산업의 발달에 따른 식생활 패턴의 변화는 과잉 칼로리의 섭취를 가져오고 이로 인해 비만이나 동맥경화, 심장병 등의 성인병이 유발됨에 따라 저칼로리 식품에 대한 요구가 높아지고 있다. Englyst와 Kingman¹⁾은 영양학적 측면에서 전분을 3종류로 분류하였는데, 이 중에서 효소저항 전분(enzyme resistant starch (RS))은 저칼로리원으로 생리적 기능이 식이섬유와 비슷하여 소장에서 소화되지 않고 대장에서 발효되어 단쇄 지방산을 생성함으로써 장내 유익한 미생물의 성장을 촉진시켜 성인병 예방과 관련된다고 보고하여 이에 대한 관심이 고조되고 있다.^{2,3)}

이 효소저항 전분은 물리적으로 효소의 접근이 어려운 RS-I, 효소에 의해 분해되기 어려운 전분입자인 RS-II, 그리고 전분의 노화에 의해 형성된 RS-III의 3가지로 구분되고 있다. 현재까지의 효소저항 전분 연구들은 RS-III에 관한 것들⁴⁻⁷⁾이 대부분이고, RS-I이나 RS-II에 대한 연구^{8,9)}는 상대적으로 적은 편인데, 이는 많은 전분 식품의 가공과정에서 가열 및 냉각에 의하여 전분의 노화가 쉽게 일어나 RS-III가 많이 존재하기 때문인 것으로 생각된다. RS-III로 분류되는 노화된 아밀로오스는 특히 열에 안정하여 가공과정에 의해서 효소분해도가 크게 변화되지 않지만, RS-I은 도정에 의해, RS-II는 호화에 의해 효소의 분해도가 크게

증가된다.¹⁰⁾ 최근들어 국내에서도 옥수수전분을 이용한 효소저항 전분의 형성과 특성에 관한 기초 연구들이 보고되고 있다.¹¹⁻¹³⁾

최근 효소저항 전분의 생리적 특성이 밝혀지면서 생전분을 물리, 화학적방법으로 처리하여 효소저항 전분의 형성을 증가시키려는 시도가 진행되고 있다. Franco 등¹⁴⁾은 생전분을 호화시키지 않고 18%의 수분하에서 열처리하였을 때 전분내 입자의 결속력이 증가되어 입자의 형태는 그대로 유지되면서 효소분해도가 생전분보다 감소될 수 있다고 보고하였다. 그러나 옥수수, 감자, 밀, 타피오카와 완두콩 전분을 사용한 대부분의 수분-열처리 관련 연구들¹⁴⁻¹⁶⁾에서는 수분-열처리 조건 및 전분의 종류에 따라 효소분해도에 대한 결과가 엇갈리고 있다. 아밀로오스 함량이 높은 전분이 효소저항 전분 형성에 유리하고^{4,5)} 고아밀로오스 옥수수전분의 경우 생전분 자체가 효소저항성이 커서 RS-II로 분류되는데, 아직 고아밀로오스 전분으로 수분-열처리한 연구는 보고된 바 없으므로 수분-열처리와 같은 간단한 처리에 의해 생전분보다 효소분해도를 더 감소시킬 수 있다면 이는 저렴한 비용으로 다량의 효소저항 전분을 제조할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구에서는 수분-열처리와 노화에 의해 형성된 효소저항 전분의 차이를 규명하기 위하여 두가지의 고아밀로오스 옥수수전분으로 수분-열처리했을 때와 노화시켰을 때에 이들 전분의 변화 및 각 처리에 의해 형성된 효소저항 전분들의 열적 특성 및 입자 형태를 살펴보았다.

찾는말 : 고아밀로오스, 옥수수전분, 수분-열처리, 노화, 효소저항 전분
*연락처자

재료 및 방법

실험 재료

고아밀로오스 옥수수전분인 Hylon V와 Hylon VII는 아밀로오스 함량이 각각 55%와 70%로, National Starch and Chemical Co.에서 공급받았으며, 내열성 알파 아밀라아제 효소인 Termamyl 120L 과 amyloglucosidase는 Novo Nordisk에서, protease는 Sigma Co.에서 구입하여 사용하였다.

전분의 수분-열처리와 노화

수분-열처리는 Sair 방법¹⁷⁾에 의하여 10 g의 전분을 밀봉이 되는 유리병에 담고 수분함량이 18% 되게 물을 가하여 골고루 섞은 다음, 밀봉하여 수분평형이 되도록 상온에서 하룻밤 방치하였다. 이 시료가 든 유리병을 120°C의 오븐에서 1시간 열처리하고 수분함량이 10% 정도 될 때까지 풍건하여 마쇄 후 시료로 사용하였다.

전분의 노화는 전분 10 g을 유리병에 담고 물 30 g을 가하여 잘 섞은 다음 120°C에서 1시간 동안 가압멸균한 후 4°C에서 20시간 저장한 겔을 즉시 냉동건조하고 마쇄하여 시료로 사용하였다.

효소저항 전분의 분리

Eerlingen 등⁷⁾에 의해 AOAC를 개량한 방법으로 다음과 같이 수행하였다. 시료 1 g에 pH 6.0의 인산완충용액 20 ml를 가하고 Termamyl 0.4 ml를 가하여 잘 섞은 후 100°C에서 30분간 반응시켜 상온까지 식히고 2% 인산용액을 사용하여 pH4.5가 되게 조절하였다. 이 반응물에 amyloglucosidase 1 ml를 가하여 60°C에서 30분간 반응시킨 후 원심분리(1000×g, 10 min)하여 상등액은 버리고 침전물을 2번 증류수로 씻은 다음, pH 7.5의 인산완충용액 20 ml를 가하여 침전물을 분산시키고 protease 0.16 mg을 가하여 42°C에서 4시간 효소반응시켰다. 반응이 끝난 시료액을 원심분리(1000×g, 10 min)하여 상등액은 버리고 침전물을 2번 증류수로 씻은 다음 냉동건조하여 효소저항 전분을 얻었다.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

전분 및 효소저항 전분의 열적 특성은 Differential Scanning Calorimeter(DSC 2920, TA instrument, USA)를 사용하여 분석하였다. 시료 4-5 mg을 DSC pan(stainless steel high pressure capsule, Perkin-Elmer, USA)에 담고 3배의 증류수(w/w)를 가하여 밀봉한 다음, 수분의 분산을 위하여 상온에서 1시간 방치한 후 5°C/분의 가열속도로 30°C에서 200°C까지 가열하고 DSC thermogram을 구하였다. 그리고 reference로 empty pan을 사용하였으며, endothermic peak의 면적을 계산하여 엔탈피를 구하였다.

현미경에 의한 전분 및 효소저항 전분 관찰

시료를 50% 글리세롤에 분산시킨 후 normal light와 polarized light하에서 광학현미경(Carl Zeiss, Germany)으

로 400배의 배율에서 관찰하였다. 분리된 효소저항 전분은 효소분해도의 관찰을 돕기 위하여 요드 용액 (0.2 g I₂+2 g KI/100 ml) 으로 염색한 다음 관찰하였다.

결과 및 고찰

효소저항 전분

고아밀로오스 옥수수전분인 Hylon V와 Hylon VII는 모두 유전자의 돌연변이에 의하여 형성된 대표적인 amylose-extender들로 알려져 있다.¹⁸⁾ 생전분, 수분-열처리 전분, 노화 전분들에서 분리된 효소저항 전분의 수율은 Fig. 1과 같다. 생전분의 경우 Hylon VII에서 분리된 효소저항 전분의 수율이 15.9%로 Hylon V에서 분리된 11.4% 보다 많아 Hylon VII이 효소저항성이 큼을 알 수 있었다. 본 실험에서 얻은 효소저항 전분의 수율이 Sievert와 Pomeranz⁴⁾의 amylo maize 전분에 대한 연구 결과에서보다 적은 수치를 보인 것은 효소저항 전분을 분리하는 방법에서의 차이에 기인된 것으로 생각된다. 이들은 washing을 하지 않았고 protease도 처리하지 않아 효소나 완충용액에 포함된 염들이 효소저항 전분의 양에 기여하였을 것으로 생각된다. 현재까지 효소저항 전분들에 관한 많은 연구들이 이루어졌으나 RS의 유형 및 분석 방법에 따라 RS의 양이 달라져 다른 연구결과와 양적인 비교를 하는 것에 어려움이 많다.^{16,17)} 한편, 이들 전분을 수분-열처리하였을 때에는 효소저항성이 크게 증가하여 Hylon V가 26.6%, Hylon VII이 32.8%로 효소저항 전분의 양이 생전분보다 두배 이상 증가하였다. Franco 등¹⁰⁾은 일반 옥수수 및 찰옥수수 전분을 수분-열처리한 후 α-amylase와 amyloglucosidase를 사용하여 효소분해도를 측정한 결과, 18%의 수분에서 수분-열처리한 전분이 효소

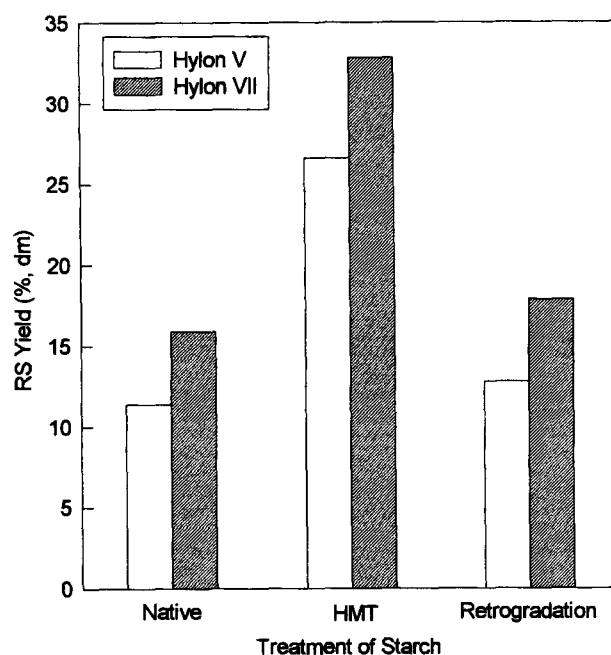


Fig. 1. The RS yield of native, heat-moisture treated (HMT), and retrograded high amylose corn starches.

분해도의 감소를 보였고, 이는 전분분자들의 재배열과 함께 입자들의 결속력이 증가에 기인하는 것으로 설명하였다. 그러나 전분을 호화하고 4°C에서 20시간 저장하여 노화시켰을 때에 Hylon V가 12.8%, Hylon VII이 17.9%로 효소저항 전분량이 생전분보다 조금 증가하였다. 본 실험에서는 전분을 노화시키기 위하여 가열(autoclaveing) 및 냉각을 1회 실시하였지만 가열 및 냉각을 20회 반복하면 효소저항 전분의 양이 40%까지 증가된다고 Sievert와 Pomeranz는 보고하였고,⁶⁾ 문 등¹²⁾이나 이 등¹³⁾도 고아밀로오스 옥수수전분을 가열-냉각하였을 때 아밀로오스 함량이 많을수록, 싸이클 횟수가 증가할수록 수율이 증가함을 보고하였다.

위의 결과로부터 생전분 및 수분-열처리 전분, 노화 전분에서 아밀로오스 함량이 더 많은 Hylon VII이 Hylon V보다 효소저항 전분의 양이 많아 아밀로오스가 효소저항 전분 형성에 크게 기여함을 알 수 있었고, 이는 Berry,²¹⁾ Sievert와 Pomeranz,⁶⁾ 이 등¹³⁾에 의한 아밀로오스 함량과 효소저항 전분의 양이 정(+)적으로 상관관계가 있다는 제시와 좋은 일치를 보였다. 또한 짧은 시간의 수분-열처리가 고아밀로오스 옥수수 전분의 효소저항성을 현저히 증가시켜 저렴한 비용으로 효소저항 전분을 제조할 수 있는 방법으로 이용될 수 있음을 시사하였다.

열적 특성

생전분, 수분-열처리 전분, 노화 전분들의 DSC thermogram은 Fig. 2와 같으며, 이에 따른 호화온도 및 enthalpy는 Table 1에 정리하였다. 본 실험에서는 호화하기에 충분한 물을 전분에 가한 후 DSC에서 가열하였으나 이들 생전분의 DSC thermogram은 매우 broad하고 shoulder를 가진 곡선을 나타내 명확하게 호화 정점온도를 정하기 어려웠다. 그러나 Hylon VII(약 94°C)이 Hylon V(약 88°C)보

Table 1. DSC characteristics of native, heat-moisture treated, and retrograded high amylose corn starches.

Starch	Native		HMT		Retrograded					
	Tp (°C)	ΔH (J/g)	Tp (°C)	ΔH (J/g)	1st peak		2nd peak		3rd peak	
					Tp (°C)	ΔH (J/g)	Tp (°C)	ΔH (J/g)	Tp (°C)	ΔH (J/g)
Hylon V	87.9	14.9	99.3	7.6	94.5	0.8	110.6	0.6	141.0	2.5
Hylon VII	93.6	15.2	101.2	9.3	93.6	1.5	110.8	0.3	142.3	4.3

Tp means peak temperature of melting endotherm.
ΔH is enthalpy of endotherm.

다 약간 높은 온도에서 호화되었고 엔탈피는 거의 15 J/g으로 비슷하였다. 고아밀로오스 옥수수전분은 X-선 회절에 의한 결정형의 분류에서 B형으로 구분하는데 대표적인 B형의 감자전분과는 상당히 다른 특성을 보이며 엔탈피와 호화온도가 큰 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁾ 고아밀로오스 옥수수전분에서 아밀로오스 사슬 사이의 결합력이 큰 것은 엔탈피에 기여하며, 엔탈피 값이 다양한 것 (2.7-7.6 cal/g)은 아밀로펙틴의 함량이 적어 전분내에 존재하는 결정성 부분이 10-15%로 감자전분의 20-28%에 비해 적기 때문에 DSC thermogram에서 깨끗한 피크를 얻기 어렵고 따라서 호화 개시온도 및 호화 종말온도의 결정에서 차이를 가져오기 때문이다.

전분의 수분-열처리에 의해 호화온도가 Hylon V은 99.3°C로, Hylon VII은 101.2°C로 높아졌으며 enthalpy는 Hylon V이 7.6 J/g, Hylon VII 9.3 J/g로 감소되는 경향을 보였는데 이는 지금까지 행하여진 수분-열처리 연구결과들과 잘 일치하였다.^{14,16)} 노화한 전분의 DSC thermogram에서 두 전분 모두 3개의 피크를 보였다. 94°C 근처의 피크는 완전히 호화되지 않고 남은 입자들에 의해 나타나고, 110°C 근처의 피크는 전분내 존재하는 amylose-lipid complex의 용융에 의해, 142°C 근처의 피크는 전분이 호화된 후 노화에 의해 형성된 아밀로오스의 결정에 의한 것으로 다른 2개의 피크보다 enthalpy가 컸다. 일반적으로 노화된 전분으로부터 얻어진 DSC 양상은 40-70°C 근처에서 흡열곡선이 나타나며 이는 노화과정에서 재결정화된 아밀로펙틴이 용융되는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서 노화된 고아밀로오스 옥수수 전분은 그 온도의 범위에서 피크를 얻지 못하였다. 이는 아밀로펙틴의 재결정화가 일어났어도 그 함량이 적어 DSC상에서 피크가 나타나지 않았거나 아밀로오스와 아밀로펙틴의 상호작용에 의한 결정화로 인해 순수한 아밀로펙틴의 재결정 형성이 적게 일어날 수도 있으므로 이에 대한 연구가 더 이루어져야 하겠다. 위의 결과로부터 수분-열처리와 노화가 전분의 구조변화에 주는 영향이 크게 다음을 알 수 있었다.

효소저항 전분의 DSC thermogram (Fig. 3)에서는 생전분이나 수분-열처리 전분에서 분리한 효소저항 전분이 거의 생전분과 비슷한 형태의 broad한 shoulder형의 곡선을 보였으나 생전분에서 나타난 호화온도 범위인 60-125°C보다 높은 온도 범위인 90-160°C에서 나타났고 두 전분이 아주 유사하였다(Table 2). 수분-열처리에 의해 얻어진 효소

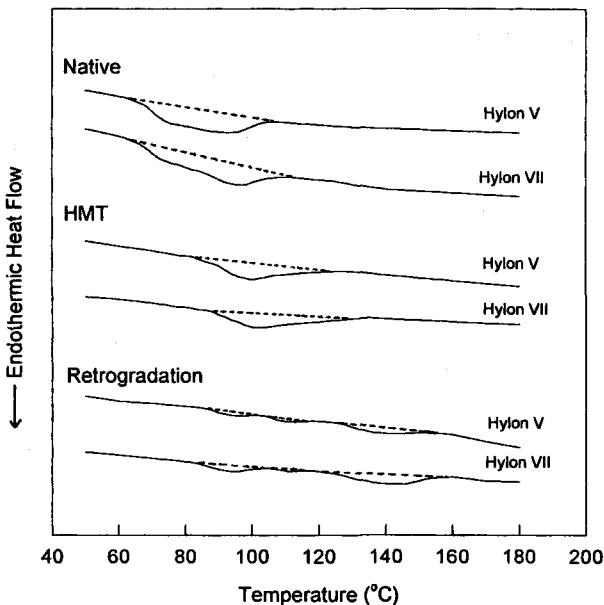


Fig. 2. DSC thermograms for native, heat-moisture treated, and retrograded high amylose corn starches.

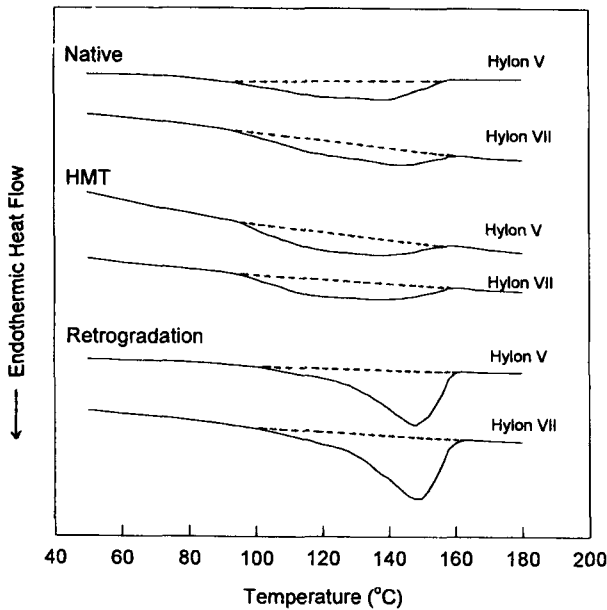


Fig. 3. DSC thermograms for enzyme-resistant starches isolated from native, heat-moisture treated, and retrograded high amylose corn starches.

Table 2. DSC characteristics of enzyme-resistant starches isolated from native, heat-moisture treated, and retrograded high amylose corn starches.

Starch	Native			HMT			Retrograded	
	Ti (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	Ti (°C)	Tc (°C)	ΔH (J/g)	Tp (°C)	ΔH (J/g)
Hylon V	90.5	160.2	19.5	94.3	158.0	18.5	148.4	31.1
Hylon VII	93.2	160.0	18.5	93.0	159.0	18.4	149.1	37.2

Ti, Tp, and Tc mean initial, peak, and conclusion temperature of melting endotherm.

ΔH is enthalpy of endotherm.

저항 전분과는 달리 노화에 의하여 얻어진 효소저항 전분은 날카로운 피크를 나타냈고 149°C에서 피크 온도를 보였으며 enthalpy가 31-37 J/g로, 아밀로오스 결정의 용융에 의해 나타난 피크임을 알 수 있었다.

현미경에 의한 효소저항 전분의 관찰

Hylon V 과 Hylon VII은 거의 비슷한 형태로 입자 대부분이 타원형이나 구형이었으며, amylose extender의 증거로서 길다란 모양의 뱀같은 형태 또는 좀더 짧은 벌레같은 형태¹⁹⁾도 볼 수 있었다(Fig. 4). 편광하에서는 이 기형의 입자가 복굴절성을 보이지 않으므로 전분의 결정구조와는 다른 구조로 되어 있는 것으로 생각되며, 아밀로펙틴이 전분의 기본 결정성 구조를 이루므로 무정형의 아밀로오스로 이루어진 물질이라고 생각되었다.

Hylon V와 Hylon VII의 효소저항 전분 형성 경향이 비슷하므로 Hylon VII의 수분-열처리 및 노화전분 입자의 모양을 비교하였다. Fig. 5에서 수분-열처리에 의해 전분의 입자가 그대로 유지되었고 복굴절성도 잘 나타났으나, 노화전분에는 호화 중 용출된 아밀로오스로 인해 전분입자들이

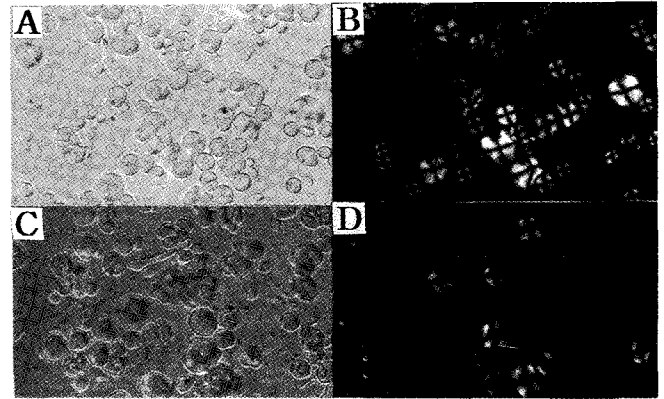


Fig. 4. Microphotographs of native high amylose corn starches observed under normal light(left) and polarized light(right) (x 400). (A) and (B), Hylon V ; (C) and (D), Hylon VII.

서로 엉켜있었으며 복굴절성도 일부 남아 있었다. 이는 고아밀로오스 옥수수전분의 완전호화가 155°C에서 이루어진다는 Bader와 Goritz²²⁾의 연구결과를 잘 지지하였다. Kawabata 등¹⁵⁾은 수분-열처리한 감자와 옥수수전분 입자의 단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과 입자의 중심에 큰 hole이 생겼으며 편광하에서 관찰했을 때도 복굴절성 중심 부분에 검은 hole을 보인다고 하였다. Fig. 5에서 일부 입자들의 중심에 둥근 홈을 지닌 것을 볼 수 있었으나 수분-열처리에 의해 기인된 것인지는 좀 더 연구가 되어야 할 것으로 생각되었다.

요드로 염색한 효소저항 전분을 관찰(Fig. 6)하면 생전분에서와 같이 입자들이 모두 남색(위 그림에서는 좀더 진하게 검게 보임)으로 보였다. 생전분에서 분리한 효소저항 전분의 경우 많은 입자들이 완전한 형태를 유지하지 못하면서 남색이 아닌 보라색으로 염색이 되어 있었다. 이런 색의 차이는 아밀로오스가 효소에 의해 일부 분해되어 사슬길이 가 짧아졌음을 의미하였다. 수분-열처리한 전분에서 분리

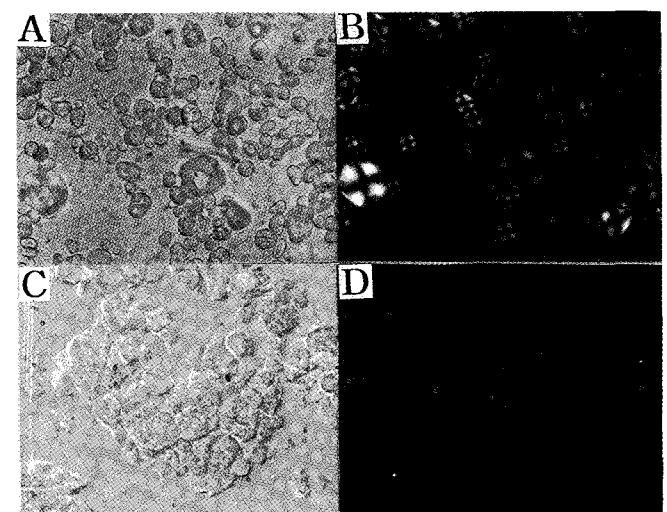


Fig. 5. Microphotographs of heat moisture treated and retrograded Hylon VII observed under normal light(left) and polarized light(right) (x 400). (A) and (B), heat-moisture treated; (C) and (D), retrograded.

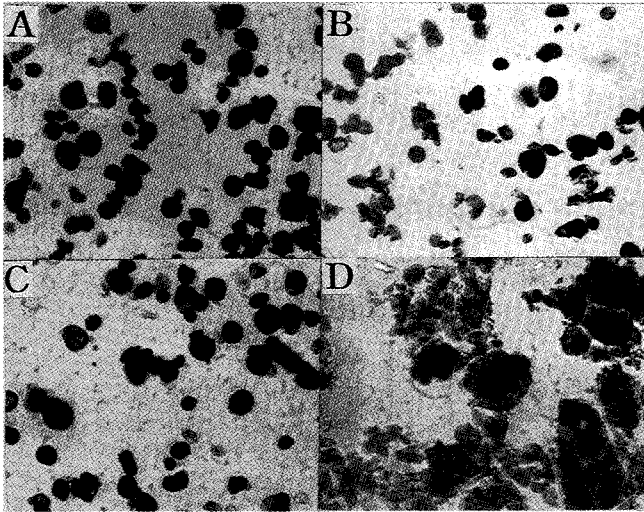


Fig. 6. Microphotographs of iodine stained native Hylon VII and enzyme-resistant starches from native, heat-moisture treated, and retrograded Hylon VII ($\times 400$). (A), native; (B) RS from native starch; (C), RS from heat-moisture treated starch; (D), RS from retrograded starch.

한 효소저항 전분은 효소에 대한 저항성이 커서 다수의 입자들이 요드 반응에 의해서 남색을 띠었고 생전분과 비슷한 형태를 보였다. 그러나 자료에 제시되지는 않았으나 노화된 전분으로부터 분리한 효소저항 전분은 노화전분과 비슷한 형태로 결정성은 더 컸고 요드반응에 의해서는 보라색을 띠었다. 효소저항 전분을 요드로 염색하여 관찰한 것은 처음 시도이며 효소분해 정도를 쉽게 판단할 수 있는 방법으로 응용될 수 있을 것이다.

참고문헌

- Englyst, H.N. and S.M. Kingman (1990) Dietary fiber and resistant starch : A nutritional classification of plant polysaccharides. In *Dietary Fiber : Chemistry, Physiology and Health Effects*. Kritchevsky, D., C. Bonfield and J.W. Anderson, eds., pp.49-65. Plenum Press, New York.
- Baghurst, P.A., K.I. Baghurst and S.J. Record (1996) Dietary fibre, non-starch polysaccharides and resistant starch - A review. Supplement to *Food Australia*, **48**, S1-S35.
- Younes, H., M.-A. Levrat, C. Deminge and C. Remesy (1995) Resistant starch is more effective than cholestyramine as a lipid-lowering agent in the rat. *Lipids*, **30**, 847-853.
- Sievert, D. and Y. Pomeranz (1990) Enzyme-resistant starch. II. Differential scanning calorimetry studies on heat-treated starches and enzyme-resistant starch residues. *Cereal Chem.*, **67**, 217-221.
- Sievert, D. and Y. Pomeranz (1989) Enzyme-resistant starch. I. Characterization and evaluation by enzymatic, thermoanalytical, and microscopic methods. *Cereal Chem.*, **66**, 342-347.
- Gruchala, L. and Y. Pomeranz (1993) Enzyme-resistant starch : Studies using differential scanning calorimetry. *Cereal Chem.*, **70**, 163-170.
- Eerlingen, R.C., M. Crombez and J.A. Delcour (1993) Enzyme-resistant starch. I. Quantitative and qualitative influence of incubation time and temperature of autoclaved starch on resistant starch formation. *Cereal Chem.*, **70**, 339-344.
- Eggum, B.O., B.O. Juliano, C.M. Perez and E.F. Acedo (1993) The resistant starch, undigestible energy and undigestible protein contents of raw and cooked milled rice. *J. Cereal Sci.*, **18**, 159-170.
- Faisant, N., D.J. Gallant, B. Bouchet and M. Champ (1995) Banana starch breakdown in the human small intestine studied by electron microscopy. *European J. Clin. Nutr.*, **49**, 98-104.
- Delcour, J.A. and R.C. Eerlingen (1996) Analytical implications of the classification of resistant starch as dietary fiber. *Cereal Foods World*, **41**, 85-86.
- 이신경, 문세훈, 신말식 (1997) 분리방법에 따른 효소저항 전분의 수율비교. *한국식품과학회지*, **29**, 383-386.
- 문세훈, 백무열, 신말식 (1997) 효소저항 전분의 물리적 성질에 대한 아밀로오스 함량의 효과. *한국식품과학회지*, **29**, 516-521.
- 이신경, 문세훈, 신말식 (1997) 가열방법에 따른 효소저항 전분의 생성. *한국농화학회지*, **40**, 220-224.
- Franco, C.M.L., C.F. Ciacco and D.Q. Tavares (1995) Effect of the heat-moisture treatment on the enzymatic susceptibility of corn starch granules. *Starch*, **47**, 223-228.
- Kawabata, A., N. Takase, E. Miyoshi, S. Sawayama, T. Kimura and K. Kudo (1994) Microscopic observation and X-ray diffractometry of heat/moisture-treated starch granules. *Starch*, **46**, 463-469.
- Hoover, R. and T. Vasanthan (1994) Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. *Carbohydrate Res.*, **252**, 33-53.
- Sair, L. (1967) Heat-moisture treatment of starch. *Cereal Chem.*, **44**, 8-26.
- Zobel, H.F. (1984) Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes. In *Starch Chemistry and Technology*. Whistler, R.L., J.N. BeMiller and E.F. Pascall, pp.285-291, Academic Press, Orlando.
- Fitt, L.E. and E.M. Snyder (1984) Photomicrographics of starches. In *Starch Chemistry and Technology*. Whistler, R.L., J.N. BeMiller and E.F. Pascall pp. 673-689 Academic Press, Orlando.
- Eerlingen, R.C. and J.A. Delcour (1995) Formation, analysis, structure and properties of type III enzyme resistant starch. *J. Cereal Sci.*, **22**, 129-138.
- Berry, C.S. (1986) Resistant starch : Formation and measurement of starch that survives exhaustive digestion with amylolytic enzymes during the determination of dietary fiber. *J. Cereal Sci.*, **4**, 301-314.
- Bader, H.G. and D. Goritz (1994) Investigations on high amylose corn starch films. Part 1 : Wide angle x-ray scattering (WAXS). *Starch*, **46**, 229-232.

Comparison of Enzyme Resistant Starches Formed during Heat-Moisture Treatment and Retrogradation of High Amylose Corn Starches

Mee-Ra Kweon and Mal-Shick Shin* (*Nabisco Inc., 200 DeForest Ave., East Hanover, NJ 07936, USA, 'Department of Food and Nutrition, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*)

Abstract : Thermal characteristics and granular morphology on enzyme-resistant starches (RS) formed during heat-moisture treatment (HMT) and retrogradation were investigated in high amylose corn starches, Hylon V and Hylon VII. With each treatment, both starches showed a similar trend in the increase of RS, but RS yield of Hylon VII is higher than that of Hylon V. Specially, RS was increased remarkably by HMT. It was more than doubled from 11.4% to 26.6% for Hylon V and from 15.9% to 32.8% for Hylon VII. A small increase of RS resulted from retrogradation. HMT on starch increased gelatinization temperature, decreased enthalpy. Retrograded starch exhibited small three endothermic transitions at 94°C, 110°C and 140°C in differential scanning calorimetry (DSC) thermogram due to the remained ungelatinized starch granules, dissociation of amylose-lipid complex and melting of recrystallized amylose, respectively. Enzyme-resistant starches isolated from native and heat-moisture treated starches showed a broad endothermic transition at higher temperature than native starch, while retrograded starch exhibited a very sharp peak at ~150°C due to the melting of amylose crystallites. Under microscopy, starch granules with HMT was not changed, but retrograded starches showed the aggregates of starch granules because amylose leached out during gelatinization. Iodine stained RS clearly showed the differences in enzyme hydrolysis on the native, heat-moisture treated and retrograded starches.

Key words : high amylose corn starches, heat-moisture treatment, retrogradation, enzyme-resistant starch

* Corresponding author