

TEMPO와 NaBr의 농도 및 온도가 옥수수 전분의 선택적 산화반응에 미치는 영향

서동순 · 장판식* · 김광옥

이화여자대학교 식품영양학과, *서울산업대학교 식품공학과

The Effects of TEMPO, NaBr and Temperature on the Selective Oxidation of Primary Alcohol Groups in Corn Starch

Dong Soon Suh, Pahn Shick Chang* and Kwang-Ok Kim

Department of Foods and Nutrition, Ewha Womans University

*Department of Food Science and Technology, Seoul National Polytechnic University

The effects of TEMPO and NaBr concentration, and temperature on the selective oxidation of primary alcohol groups in corn starch were examined. Reaction time decreased with the increased levels of TEMPO, NaBr and temperature up to 1.7 mM and 100 mM per 100 mM anhydroglucose unit(AGU) and 14°C, respectively, and did not change appreciably at the higher levels. Yield decreased with the increased NaBr levels and was not affected TEMPO level and the temperature. NaBr level and temperature showed negative effects on the selectivity. But the selectivity was not affected by NaBr level and temperature until 100 mM/100 mM AGU and 6°C. TEMPO had no effect on the selectivity significantly.

Key words : selective oxidation, oxidized starch, TEMPO

서 론

전분의 이용시 나타나는 약점을 보완하고 기능성을 향상시키기 위하여 물리적 및 화학적 변성(modification)에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 전분의 화학적 변성은 에스테르화(esterification), 에테르화(etherification) 및 산화(oxidation) 등과 같은 화학 반응에 의해 glucose 내에 있는 알코올(alcohol) 기의 구조를 변화시킴으로써 가능하다. 산화는 전분 내의 알코올기를 케토기(keto group)나 카르복실기(carboxyl group)로 전환시키는 반응으로⁽¹⁾, 용해도와 냉해동 안정성 등과 같은 기능적 성질을 향상시키기 위하여 이용되어 왔다⁽²⁾.

산화 반응은 크게 비선택적(non-specific) 산화와 선택적(selective) 산화 반응으로 나눌 수 있다⁽²⁾. 비선택적 산화는 전분에 카르복실기와 카보닐기가 모두 도입되는 반응으로, 산화제로는 chlorine gas(Cl₂), sodium hypochlorite(NaOCl) 및 sodium bromide(NaBr)가 가장 많이 사용되고 있으며, 기타 calcium hypochlorite(CaCl₂O₂), hydroperoxide(H₂O₂), potassium

permanganate(K₂MnO₄), ammonium persulfate(H₈N₂O₈S₂) 등이 이용되고 있다^(2,4). 일반적으로 NaOCl을 이용하여 전분을 산화시키는 경우 C₆에 위치한 1차 알코올기 뿐 만 아니라 C₂, C₃ 및 C₄에 위치한 2차 알코올기도 산화되므로, 환상 구조와 glycosidic bond가 파괴되어 분자량이 감소하게 된다⁽⁵⁾. 이에 따라 산화 정도가 제한되고 산화 반응의 정확한 제어도 어려워, 산화 정도나 반응 생성물이 균일하지 못한 단점이 제기되었다⁽⁶⁾.

선택적인 산화는 1차 알코올기만이 선택적으로 산화되어 카르복실기가 도입되는 반응으로, 이 방법은 다당류 고유의 분자 구조가 유지되고 산화 반응의 정확한 제어가 가능하며, 산화 정도가 높고 동일한 산화 반응물을 얻을 수 있다는 장점이 있다⁽⁶⁾. 최근에 2차 알코올기의 존재하에 1차 알코올기만을 선택적으로 산화시키기 위하여 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion(TEMPO)이 처음으로 사용된 이후⁽⁷⁾, 이것을 이용한 산화 방법에 대한 관심이 증가하였다. De Nooy 등⁽⁸⁾은 TEMPO와 hypobromite 및 NaOCl을 동시에 사용하여 수용성(water soluble) 감자 전분 내의 1차 알코올기만을 특이적으로 산화시키는 방법을 시도한 결과, 산화 생성물에서 1차 알코올기에서의 산화율이 95% 이상인 것을 보고하였다. 또한 Chang과 Robyt⁽¹⁰⁾도 TEMPO와 NaBr을 촉매로 사용하고 NaOCl로 밀 전분을 산화시킨 결과, 1차 알코올기가 카르복실기로 산화되는 정도가 100%라고 보고하였다.

Corresponding author : Kwang-Ok Kim, Department of Foods and Nutrition, Ewha Womans University, Daehyun-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-750, Korea
Tel : 82-2-3277-3095
Fax : 82-2-3277-3095
E-mail : kokim@mm.ewha.ac.kr

그러나 아직까지 산화제의 농도나 온도 등의 조건이 반응 시간이나 회수율 및 1차 알코올기의 산화 정도를 나타내는 선택성(selectivity) 등과 같은 산화 반응에 미치는 영향을 체계적으로 조사한 연구는 매우 미비한 실정이다. 특히 온도나 NaBr이 선택성에 나쁜 영향을 줄 것이라고 예상한 보고⁹⁾는 있으나, 실제로 온도나 NaBr의 농도가 선택성 등과 같은 산화 반응 특성에 미치는 영향을 조사한 연구는 전무하다.

1차 알코올기만의 산화된 정도는 1차 알코올기가 카르복실기로 전환되어 생성된 uronic acid의 함량이나 핵자기공명 분광법(nuclear magnetic resonance spectroscopy)을 이용해 측정하는 것이 가장 이상적이다. 그러나 대부분의 연구^{6,8,9)}에서 예민도가 낮은 NaOH의 소모량만으로 1차 알코올기만의 산화 정도를 측정함으로써 1차 알코올기의 산화 정도를 정확히 예측하지 못한 문제가 있었다.

본 연구에서는 전분 내 1차 알코올기만을 선택적으로 산화시키기 위한 반응에서 TEMPO, NaBr 및 온도의 적정 수준 범위를 알아보고, 산화 전분의 최적 제조 조건을 결정하기 위한 기초 자료를 제공하고자 하였다. 이를 위하여 NaOCl은 한계량인 2.2 mM NaOCl/mM anhydroglucose unit (AGU)로 고정하고, pH는 최적 pH로 알려진 10.5~11.0의 사이 값인 10.8로 고정시킨 후^{6,9)}, TEMPO와 NaBr의 농도 및 온도의 변화에 따른 산화 반응시간, 회수율 및 선택성을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

옥수수 전분은 (주) 대상(Seoul)에서 생산한 제품을 사용하였다. 옥수수 전분의 산화에 사용한 시약 중에서 TEMPO는 Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, WI, USA)의 제품을, NaBr은 Yakuri Pure Chemicals Co.(Osaka, Japan)의 제품을, 그리고 NaOCl 용액은 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan)의 제품을 사용하였다. 그 외 시약은 모두 특급을 사용하였다.

NaOCl 용액 내 NaOCl 함량 측정

시판되고 있는 NaOCl 용액은 NaOCl의 함량이 일정하지 않으므로, 전분을 산화시키기 전에 NaOCl 용액에 함유되어 있는 NaOCl의 양을 측정하여, 2.2 mM NaOCl/mM AGU의 수준으로 사용하기 위한 NaOCl 용액의 양을 결정하였다. NaOCl 함량은 AOAC 방법¹¹⁾으로 다음과 같이 분석하였다. 먼저 NaOCl 용액 20 mL를 1,000 mL로 희석하여 이 용액에서 50 mL를 취하고, 여기에 0.1 N arsenic trioxide(As₂O₃) 용액 50 mL를 넣은 후 과량의 NaHCO₃를 첨가하였다. 그리고 1% 가용성 전분 용액을 지시약으로 사용하여 0.1 N 요오드 용액으로 적정하고, 다음 식에 의하여 NaOCl 용액에 들어있는 NaOCl의 함량을 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{mL 사용된 As}_2\text{O}_3 &= \text{mL } 0.1 \text{ N As}_2\text{O}_3 - \text{mL } 0.1 \text{ N I}_2 \\ 1 \text{ mL } 0.1 \text{ N As}_2\text{O}_3 &= 0.003722 \text{ g NaOCl} \end{aligned}$$

산화 전분의 제조

TEMPO와 NaBr의 농도 및 온도가 옥수수 전분의 산화 반

Table 1. Levels of TEMPO, NaBr, and temperature for the preparation of oxidized corn starch

TEMPO concentration (mM/100 mM AGU ¹⁾)	NaBr concentration (mM/100 mM AGU)	Temperature(°C)
0.3, 1.0, 1.7, 2.4, 3.1	60	2
1.0	20, 60, 100, 140, 180	2
1.0	60	2, 6, 10, 14, 18

¹⁾Anhydroglucose unit

응에 미치는 영향을 조사하고자, Table 1과 같이 TEMPO, NaBr 및 온도 중에서 두 개의 수준을 각각 일정 수준으로 고정시키고, 다른 한 개의 수준을 달리하면서 산화 전분을 제조하였다.

산화 전분은 Chang과 Robyt의 방법¹⁰⁾을 일부 변형하여 제조하였다. 즉, 옥수수 전분 8.1 g(50 mM AGU, w/v, dry weight basis)을 증류수 500 mL에 분산시켜 현탁액을 제조한 후, 각 온도에서 자석식 교반기를 이용하여 교반하면서, 일정량의 TEMPO 및 NaBr과 110 mM의 NaOCl을 첨가하였다. 반응액의 pH를 4 M HCl을 이용하여 10.8로 조정된 후 산화 반응을 시작하였다. 산화 반응이 일어나면서 감소되는 pH는 1 N NaOH 용액을 첨가하여 계속 10.8로 유지하였다. 반응액의 pH를 10.8로 유지하기 위하여 사용된 NaOH 50 mM이 다 소모되었을 때 10 mL의 ethanol을 첨가하여 반응을 종결시킨 후, 4 M HCl로 반응액의 pH를 7.0으로 중화시켰다. 종결된 반응액에 이것의 3배(1,500 mL)가 되는 ethanol을 첨가하여 산화된 옥수수 전분을 침전시킨 후, Whatman No. 41 여과지로 감압 여과하여 산화 전분을 회수하였다. 여기에 다시 1,500 mL의 ethanol을 첨가하여 10분간 격렬히 교반시킨 후, 산화 전분을 침전시켜 여과하는 과정을 3회 반복하였다. 이렇게 얻어진 산화 전분을 50°C의 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후, 60 mesh 표준망체를 통과시켜 밀폐 용기에 보관하면서 향후 실험에 사용하였다. 산화 전분의 제조 방법은 Fig. 1에 요약하여 나타내었다.

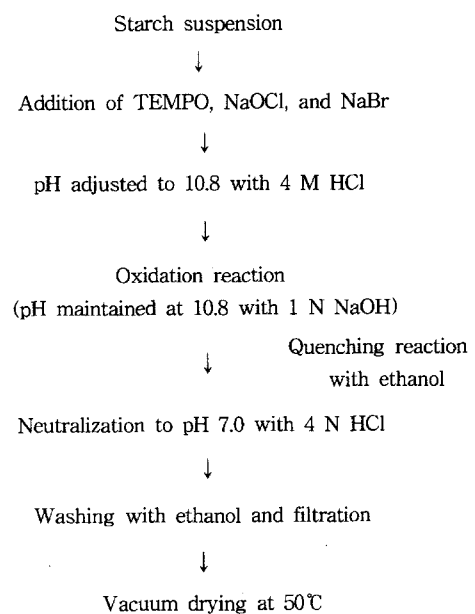


Fig. 1. Flow diagram for oxidation of corn starch

반응 시간의 측정

산화 반응이 진행되면서 감소되는 pH를 10.8로 일정하게 유지하기 위하여 NaOH를 첨가하므로, 반응 시간은 1 mM AGU당 1 mM OH가 소비되는 데 필요한 시간으로 하였다. 즉, 사용된 옥수수 전분의 1차 알코올기의 mole 수와 동일한 mole 수인 50 mM의 NaOH가 소비되었을 때까지 소요되는 시간을 측정하였다.

수율 측정

옥수수 전분의 산화 반응을 종결한 후, 회수하여 건조시킨 시료의 수율은 다음과 같이 측정하였다.

$$\text{수율(\%)} = \frac{\text{건조 후 회수량(dry weight basis)}}{\text{sodium salt 형의 polyglucuronic acid 50 mM의 무게}} \times 100$$

선택성 측정

산화 반응 결과 전분 내의 1차 알코올기가 카르복실산으로 전환되어 polyglucuronic acid가 생성된 정도를 나타내는 선택성을 조사하기 위하여, 전분에서 생성된 polyglucuronic acid의 함량을 carbazole analysis를 일부 수정한 방법⁽¹²⁾으로 측정하였다. 즉 4 M KOH 용액 45 mL에 봉산 24.74 g을 용해시킨 후 증류수를 이용해 100 mL로 정용하였다. 이 용액 중 2.5 mL를 취하고 황산을 사용하여 100 mL로 정용한 후, 6 mL를 뚜껑있는 시험관에 취하여 얼음수조에서 냉각시켰다. 여기에 0.7 mL의 시료 용액(0.5 mg/mL)을 첨가하여, vortex mixer에서 4초간 격렬히 혼합한 후 다시 얼음수조에서 냉각시켰다. 이것을 끓는 물에서 20분 동안 가열하여 얼음수조에서 냉각시킨 다음, 0.1%(w/v, absolute alcohol) carbazole reagent 0.2 mL를 넣고 vortex mixer로 잘 혼합하였다. 이 혼합물을 다시 끓는 물에서 10분간 가열하고 얼음수조에서 냉각시킨 후, 실온으로 평형시켜 530 nm에서 흡광도를 측정하였다. 흡광도를 sodium glucuronate를 사용한 표준 곡선과 비교하여 산화 전분내 glucuronic acid의 함량을 분석하였다. 선택성은 옥수수 전분 내 anhydroglucose units로부터 생성된 glucuronic acid의 함량을 백분율로 나타내었다.

$$\text{선택성(\%)} = \frac{\text{실제 측정된 polyglucuronic acid의 moles}}{\text{polyglucuronic acid의 moles(= 50 mM)}} \times 100$$

통계 분석

모든 시료는 2회 반복하여 제조하였고, TEMPO와 NaBr의 농도 및 온도를 달리하여 산화 전분을 제조하면서 반응 시간, 수율 및 선택성을 평가한 결과는 분산분석을 실시하였다. 시료간의 유의적인 차이를 검증하기 위하여 Tukey studentized range test($p < 0.05$)를 실시하였으며, 통계 분석에는 SAS⁽¹³⁾를 사용하였다.

결과 및 고찰

TEMPO의 농도가 옥수수 전분의 산화 반응에 미치는 영향

NaBr의 농도와 온도를 각각 60 mM/100 mM AGU와 2°C로 고정시킨 후, TEMPO의 농도를 변화시키면서 산화 반응

Table 2. Means¹⁾ of reaction time, yield, and selectivity for oxidation of corn starch under the various levels of TEMPO

Constituents	Levels of TEMPO ²⁾				
	0.3	1.0	1.7	2.4	3.1
Reaction time(min)	197 ^a	140 ^b	119 ^c	101 ^{cd}	94 ^d
Yield(%)	90.40	91.11	91.32	91.66	92.24
Selectivity(%)	96.00	97.77	97.00	95.29	94.85

¹⁾N=2; Values for reaction time not sharing a superscript letter are significantly different($p < 0.05$). Yield and selectivity were not significantly different($p > 0.05$).

²⁾mM/100 mM anhydroglucose unit. NaBr and temperature fixed at 60 mM/100 mM anhydroglucose unit and 2°C, respectively.

특성을 평가한 결과는 Table 2에 나타내었다. TEMPO의 농도는 산화 반응 시간에 주로 영향을 미치며, 수율과 선택성에는 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 반응 시간은 TEMPO의 농도가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났으며, TEMPO의 농도가 1.0 mM/100 mM AGU까지는 반응 시간이 급격히 감소하였으나, 1.7 mM/100 mM AGU 이상의 농도에서는 반응 시간의 단축 정도가 점차 감소하여, 유의적인 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과는 1.3 mM/100 mM AGU의 농도까지는 TEMPO의 농도와 methyl α -D-glucopyranoside의 산화율 간에 직선적인 관계(linear relation)가 있다는 보고⁽⁹⁾와 TEMPO의 농도가 1.0 mM/100 mM AGU까지는 전분의 산화율이 효율적으로 증가하였으나, 이 이후의 농도에서는 산화율의 증가폭이 감소했다는 보고⁽⁹⁾와 일치하는 경향을 나타내었다. 결과적으로 옥수수 전분의 산화 반응에서 TEMPO의 농도를 1.7 mM/100 mM AGU 이상으로 첨가하는 것은 비효율적임을 알 수 있었다. 수율은 TEMPO의 농도가 증가함에 따라서 증가하는 경향을 보였으나 유의적 차이는 없었다. TEMPO, NaBr 및 NaOCl을 이용한 산화 반응에서 실제적인 산화제는 TEMPO의 산화형인 nitrosonium ion이며, 이것이 1차 알코올기에 대한 선택성을 나타내는 것으로 알려져 있다⁽⁸⁾. 이 실험 결과 선택성은 TEMPO의 농도에 따라서 유의적인 차이를 보이지 않았으며, TEMPO의 농도가 2.4 mM/100 mM AGU 이후부터는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 TEMPO의 농도를 증가시키는 것은 선택성을 높이는 효과가 없음을 알 수 있었다.

NaBr 농도가 옥수수 전분의 산화 반응에 미치는 영향

TEMPO의 농도와 온도를 1.0 mM/100 mM AGU와 2°C로 고정시킨 후, NaBr의 농도를 변화시키면서 산화 반응 특성을 조사한 결과는 Table 3에 나타내었다. 반응 시간은 NaBr의 농도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. 60 mM/100 mM AGU까지는 NaBr의 농도가 증가함에 따라 반응 시간이 급격히 감소되었으나, 100 mM/100 mM AGU 이상의 농도에서는 반응 시간의 감소 정도가 둔화하여 유의적인 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과는 TEMPO와 NaOCl만으로 산화 반응을 시킨 경우 반응율이 급격히 감소하며⁽⁹⁾, TEMPO의 농도를 감소시키고 NaBr의 농도를 증가시킴으로써 동일한 산화 반응율을 얻었다는 Anile 등⁽¹⁴⁾의 보고와 유사한 경향을 나타내었다.

Table 3. Means¹⁾ of reaction time, yield, and selectivity for oxidation of corn starch under the various levels of NaBr

Constituents	Levels of NaBr ²⁾				
	20	60	100	140	180
Reaction time(min)	219 ^a	140 ^b	116 ^c	100 ^{cd}	93 ^d
Yield(%)	92.27 ^a	91.11 ^{ab}	90.62 ^b	90.31 ^b	89.98 ^b
Selectivity(%)	97.76 ^a	96.12 ^{ab}	96.96 ^{ab}	94.49 ^b	91.25 ^c

¹⁾N=2; Values within a row not sharing a superscript letter are significantly different(p<0.05).

²⁾mM/100 mM anhydroglucose unit. TEMPO and temperature fixed at 1.0 mM/100 mM anhydroglucose unit and 2°C, respectively.

수율은 NaBr의 농도가 증가함에 따라 유의적으로 감소하는 경향을 보였으며, 180 mM/100 mM AGU 농도에서는 90% 이하의 낮은 수율을 나타내었다. 선택성도 NaBr의 농도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. NaBr의 농도가 100 mM/100 mM AGU까지는 선택성에 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 140 mM/100 mM AGU 농도부터 유의적으로 감소하여 95% 이하의 값을 나타내었다. 이 결과는 비선택적(non-selective) 산화제인 NaBr의 농도가 증가하면 1차 알코올의 선택성은 감소될 것이라고 예상한 De Nooy 등⁹⁾의 보고를 뒷받침해 주고 있다. 그러나 이 실험 결과 100 mM/100 mM AGU까지는 NaBr의 농도가 선택성에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 따라서 전분의 산화 반응에서 NaBr의 농도를 100 mM/100 mM AGU 이상으로 첨가하는 것은 반응 시간의 단축 정도나 선택성을 고려해 볼 때 비효율적임을 알 수 있었다.

온도가 옥수수 전분의 산화 반응에 미치는 영향

반응 온도가 전분의 산화 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 TEMPO와 NaBr의 농도를 각각 1.0 mM과 60 mM/100 mM AGU로 고정시킨 후, 온도를 변화시키면서 실험한 결과는 Table 4에 나타내었다. 반응 시간은 반응 온도가 증가함에 따라서 감소하는 경향을 나타내었다. 2°C에서 6°C까지는 온도가 증가함에 따라 반응 시간이 급격히 감소하였으나, 14°C 이후부터는 온도 증가에 따른 반응 시간에 유의적인 차이를 보이지 않았다. 온도가 높을수록 반응 시간이 단축되는 현상은 온도가 높은 경우 NaOCl의 분해 속도가 빠르게 증가하고¹⁵⁾, 특히 강 알칼리 상태에서는 온도가 약간만 증가하여도 전분의 입자 구조가 쉽게 파괴되어 반응기의 노출 정도가 증가되었기 때문으로 생각된다.

반응 온도 2~14°C에서는 수율에 차이가 없었으며, 18°C에서 수율이 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 선택성은 6°C까지는 반응 온도의 영향을 받지 않았으며, 10°C 이후부터 온도가 증가함에 따라 유의적으로 감소하는 것으로 나타났다. 반응 온도가 증가함에 따라 선택성이 감소하는 것은 높은 온도에서 hypochlorite나 hypobromite와 같은 hypochlorite에 의한 비선택적 산화의 반응율이 증가하기 때문으로 생각된다⁹⁾. 지금까지 연구된 TEMPO를 이용한 선택적 산화 반응은 NaBr과 NaOCl에 의한 2차 알코올기의 산화 문제를 예상하여, 모두 0~2°C에서 반응이 이루어졌다. 이 실험 결과 6°C까지는 2차 알코올기의 산화가 무시될 수 있으므로, 산화 전

Table 4. Means¹⁾ of reaction time, yield, and selectivity for oxidation of corn starch under the various levels of temperature

Constituents	Levels of temperature ²⁾ (°C)				
	2	6	10	14	18
Reaction time(min)	149 ^a	87 ^b	55 ^c	33 ^d	23 ^d
Yield(%)	91.17 ^b	91.22 ^b	91.40 ^b	91.41 ^b	92.47 ^a
Selectivity(%)	98.07 ^a	98.40 ^a	94.65 ^b	95.45 ^b	94.31 ^b

¹⁾N=2; Values within a row not sharing a superscript letter are significantly different(p<0.05).

²⁾TEMPO and NaBr fixed at 1.0 and 60 mM/100 mM anhydroglucose unit, respectively.

분의 제조시 반응 온도를 6~10°C 이내로 하는 것이 효율적이라고 생각되며, 앞으로 이에 대한 지속적인 연구가 이루어져야겠다.

요 약

이 연구에서는 TEMPO와 NaBr의 농도 및 온도가 옥수수 전분 내 1차 알코올기의 선택적 산화 반응에 미치는 영향을 조사하였다. TEMPO와 NaBr 및 온도의 수준이 증가함에 따라 반응 시간은 감소되는 경향을 나타내었다. TEMPO, NaBr 및 온도의 수준이 각각 1.7 mM/100 mM AGU, 100 mM/100 mM AGU 및 14°C까지는 이들의 수준이 증가함에 따라 반응 시간이 급격히 단축되었으나, 이 이후의 수준부터는 단축 정도가 적었다. 수율은 NaBr의 수준이 증가함에 따라 감소하였고, TEMPO와 온도는 수율에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 선택성은 NaBr의 농도와 온도가 각각 100 mM/100 mM AGU와 6°C까지는 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 이 이후의 수준부터 NaBr 및 온도가 증가함에 따라 유의적으로 감소하는 것으로 나타났다.

문 헌

1. Hebeish, A., Thalouth, A.E., Refai, R. and Ragheb, A. Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. *Starch* 41: 293-298 (1989)
2. Boruch, M. Transformation of potato starch during oxidation with hypochlorite. *Starch* 37: 91-98 (1985)
3. Wing, R.E. Oxidation of starch by thermochemical processing. *Starch* 46: 414-418 (1994)
4. Rutenberg, M. and Solarek, D. Starch derivatives: properties and uses. In: *Starch Chemistry and Technology*. R. L. Whistler, J. N. BeMiller and E. F. Paschall (ed.). Academic Press, Orlando, FL, USA (1984)
5. Floor, M., Kieboom, A.P.G. and Bekkum, H.V. Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. *Starch* 41: 348-354 (1989)
6. Chang, P.S. and Cho, G.B. Oxidation of primary alcohol groups of polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *Kor. J. Food Sci. Technol.* 29: 446-451 (1997)
7. Semmelhact, M.F., Chou, C.S. and Cortes, D.A.J. Nitroxyl-mediated electrooxidation of alcohols to aldehydes and ketones. *Am. Chem. Soc.* 105: 4492-4494 (1983)
8. De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C. and Van Bekkum, H. Highly selective TEMPO mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides. *Recl. Trav. Chem. Pays-Bas.* 113: 165-166 (1994)

9. De Nooy, A.E.J., Besemer, A.C. and Van Bakkum, H. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydr. Res.* 269: 89-98 (1995)
 10. Chang, P.S. and Robyt, J.F. Oxidation of primary alcohol groups of naturally occurring polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *J. Carbohydr. Chem.* 15: 819-830 (1996)
 11. AOAC: Official Methods of Analysis, 16th ed. The Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, USA (1985)
 12. Knutson, C.A. and Janes, A.A. New modification of carbazole analysis: Application to heteropolysaccharide. *Anal. Biochem.* 24: 479-481 (1968)
 13. SAS Institute Inc. SAS User's guide. Statistical Analysis Systems Institute, Cary, NC, USA (1985)
 14. Anelli, P.L., Biffi, C., Montanari, F. and Quici, S. Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salt under two-phase conditions. *J. Org. Chem.* 52: 2559-2562 (1987)
 15. EL-Thamuth, I.D., Hanna, H.L. and Hebeish, A. Oxidation of carboxymethyl starch with sodium hypochlorite. *Textile Res. J.* 209-211 (1977)
-

(2001년 1월 19일 접수)