

산화에 따른 옥수수 전분의 분자량 분포 양상

한진숙 · 안승요

서울대학교 생활과학대학 식품영양학과

The Molecular Weight Distribution Pattern in Oxidized Corn Starch

Jin-Suk Han*, Seong-Yo Ahn

Department of Food and Nutrition, Seoul National University

Abstract

Corn starch was modified by the oxidation with sodium hypochlorite(NaOCl) and the changes in the distribution of molecular weight were examined. Corn starch was oxidized with 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, and 1.5% active Cl/g of starch at pH 7.0 and 25°C for 10 min. Oxidation of corn starch caused a change in the molecular weight distribution of amylopectin. The fraction of highest molecular weight in native starch decreased gradually and the fraction of lower molecular weight increased with increasing oxidation. Also, λ_{max} and iodine binding capacities of oxidized starches decreased and the soluble carbohydrate content increased by oxidation. The differential scanning calorimetric results of oxidized starches showed that the temperature and enthalpies of gelatinization were not changed by oxidation; however, the more the starch was oxidized, the greater the extent of retrogradation.

Key words: corn starch, sodium hypochlorite, oxidation, molecular weight

1. 서 론

전분은 다양한 가공식품에서 가공의 용이성, 질감 부여, 수분의 함유 정도, 식품의 외관, consistency와 저장시 안정성 등의 기능 특성을 부여하는 성분으로 이용되고 있다^{1,2)}. 그러나 전분은 기본적으로 전분의 출처와 입자의 성질에 따라 크게 영향을 받기 때문에 food system에서 요구되는 기능 특성을 모두 만족하지는 못하여 이용에 한계가 있었다. 천연 전분은 낮은 온도에서의 안정성과 산성 식품에서의 저항성이 낮고, 고열 가공 과정이나 가공의 내전단성(shear tolerance)이 좋지 못하다³⁾.

전분의 성질을 변화시키는 방법 중 sodium hypochlorite에 의한 전분의 산화는 산화 과정에서 sodium hypochlorite의 작용 위치에 따라 산화 전분

의 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 전분의 산화는 전분 분자의 특성 즉, 전분 입자의 크기와 모양, 전분내 아밀로오스와 아밀로펙틴의 구조, 아밀로오스와 아밀로펙틴의 양과 비, 분자량 분포(degree of polymerization)와 전분 분자 내의 작용기 등에 따라 영향을 받는다³⁾. 쌀 전분과 옥수수 전분을 hypochlorite로 산화시 hypochlorite의 분해 형태, 전분 입자에 대한 hypochlorite 분해 생성물의 친화력, 유용성과 점도 특성이 두 전분에서 크게 다르게 나타났다⁵⁾. 감자 전분의 경우 산화에 의해 전분 분자의 모양과 공간적인 체계가 변하여 요오드 복합체 형성 능력이 감소하였고, 효소 작용에 대한 저항성을 가지며, 필름형성시 유연한 겔을 형성할 수 있었다. 산화 정도가 증가하면 전분 입자가 파괴되며, 아밀로펙틴의 분자량 분포가 변하였고, 산화가 더 많이 진행되면 아밀로오스 분획의 분자량도 감소하는 것으로 나타났다⁶⁾. 전보⁷⁾에서 다양한 pH와 온도에서 sodium hypochlorite 용액을 처리하여 조건에 따른 산화반응의 기작을 규명하였으며, 본 연구에서는 옥수수 전분의 호화와 노화 특성의 변화를 유도하고자 옥

Corresponding author: Jin-Suk Han, The Special Division for Human Life Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(Kansai), 1-18-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan.
Tel : 81-727-51-9526
Fax : 81-727-51-9628
E-mail : han-miky@aist.go.jp

수수 전분을 다양한 농도의 sodium hypochlorite 용액에서 산화처리 한 후 전분의 분자 구조의 변화를 고찰하였다.

II. 재료 및 방법

1. 산화전분의 제조

옥수수는 흥천의 옥수수 작물 시험장에서 수확한 광한옥 품종을 사용하여 알칼리 침지법으로 전분을 분리하여 정제하였고, 분리한 옥수수 전분은 조단백질 0.17%, 조지방 0.16%, 수분 12.5%과 회분 함량이 0.08% 이었다. 전분의 산화를 위한 조건의 전보⁷⁾의 NaOCl 농도, 온도와 pH에 따른 산화 반응 프로 파일을 토대로 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.5% active Cl/g starch를 포함하는 NaOCl 용액(25°C, pH 7.0)에서 10분간 반응시켜, 각 처리 농도에서 약 50%정도의 염소가 소모되는 정도로 산화된 전분을 제조하였다. 각 농도에서 처리한 전분의 염소 소모량과 카르복실기 생성량은 Table 1과 같다.

2. 산화 전분과 가용성 탄수화물의 겔 크로마토그래피

전분 시료 0.1 g에 dimethyl sulfoxide 5 mL를 가하여 70°C 항온 수조에서 2시간 동안 녹인 후 에탄올 15 mL를 가하여 하룻밤 방치시켜 침전이 형성되면 3000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 얻어진 침전물에 0.01 N 수산화나트륨 용액 5 mL를 가하여 녹인 후 Whatman No. 42 여과지로 여과하여 여액 중 1 mL를 Sepharose CL-2B column(외경 2.5 cm×길이 95 cm)에 주입시키고, 0.02% sodium azide를 포함하는 0.01% 수산화나트륨 용액으로 20 mL/hr 속도로 용출시켰다. 용출액은 회분 수집기를 이용하여 4 mL씩 분획하였으며, 각 회분의

Table 1. Chlorine consumptions and carboxyl contents of oxidized corn starches with various concentration of NaOCl at 25°C and pH 7.0

Oxidant ¹⁾	Chlorine Consumption mg/g starch	Carboxyl Content mg/g starch
0	-	-
0.25	2.584	0.141
0.5	4.970	0.724
0.75	7.902	1.297
1.0	9.194	2.046
1.5	15.608	3.194

1) % active Cl/g starch

총당량은 페놀-황산법⁸⁾으로, 요오드 반응의 최대 흡수 파장은 Billiaderis 등⁹⁾의 방법으로 측정하였다. Void volume은 dextran(Sigma Co., 분자량; $5 \times 10^6 \sim 4 \times 10^7$)을 이용하여 위와 동일한 조건으로 용출시켜 조사하였으며, 전체 부피는 글루코오스를 주입시킨 후 용출되어 나올 때까지의 용출액으로 정하였다. 표준물질로 Dextran T-10(분자량 1×10^4), Dextran T-40(분자량 4×10^4)과 Dextran T-500(분자량 5×10^5) (Pharmacia Co.)을 사용하여 Kav를 계산하였다.

가용성 탄수화물은 시료 0.5 g을 20 mL 증류수에 분산시키고 각각 75°C, 85°C와 95°C의 진탕수욕조에서 30분간 가열하였다. 이 용액을 3000 rpm에서 30분간 원심분리한 후 상정액 중 1 mL를 취하여 Sepharose CL-2B column에 주입하였다.

3. 산화전분의 DSC 특성

밀봉 가능한 알루미늄 팬(hermetic aluminum pan)에 전분 3mg과 증류수 6 μ L (1:2 w/w)을 넣고 밀봉한 후 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, model SSC/120, Seiko, Japan)를 이용하여 20°C부터 155°C까지 분당 5°C의 속도로 가열하며 흡열 피크를 얻었다. 한 번 가열된 시료 용기를 4°C에서 3시간, 24시간, 72시간 냉장 저장한 후 각각을 동일 조건으로 재 가열하여 얻어진 흡열 피크로부터 전분의 노화 특성을 조사하였다. 표준물질은 9 μ L 증류수를 넣은 알루미늄 팬을 사용하였다.

Table 2. Molecular weight distribution on Sepharose CL-2B column of oxidized corn starches with various concentration of NaOCl

Oxidant ¹⁾	Chromatographic Fraction (%) ²⁾					λ_{max}	
	I	II	III	IV	V	AP ³⁾	AM ⁴⁾
0	66.2	10.4	14.8	8.5	0.1	571	658
0.25	56.1	13.3	21.5	8.8	0.3	577	649
0.5	39.6	18.2	27.6	14.1	0.5	562	637
0.75	39.4	16.8	27.4	16.1	0.3	559	637
1.0	23.5	21.6	31.3	23.0	0.6	553	622
1.5	6.2	20.4	40.6	32.4	0.4	541	613

1) % active Cl/g starch

2) I : $K_{av} < 0.14$, $MW > 2.57 \times 10^8$

II : $0.14 < K_{av} < 0.41$, $2.57 \times 10^8 < MW < 2.36 \times 10^6$

III : $0.41 < K_{av} < 0.69$, $2.36 \times 10^6 < MW < 5 \times 10^4$

IV : $0.69 < K_{av} < 0.9$, $5 \times 10^4 < MW < 4 \times 10^4$

V : $K_{av} > 0.9$, $MW < 4 \times 10^4$

3) AP - The first peak fraction after elution

4) AM - The second peak fraction after elution

III. 결과 및 고찰

1. 산화에 따른 전분 분자량 분포의 변화

무처리 전분의 겔 크로마토그래피 양상을 살펴 보면, 두 부분으로 나누어졌다(Fig. 1). Void부분에 해당하는 좁고 높은 피크는 고분자량의 아밀로펙틴 부분으로 요오드와의 결합력이 낮았고, 완만한 곡선의 피크는 저분자량의 아밀로오스가 속하는 부분으로 요오드와의 결합력이 크게 나타났다. NaOCl의 처리 농도가 증가함에 따라 void 부분의 피크가 점차 작아지면서 저분자량 부분의 피크가 높아져 전체적 분자량 분포가 낮은 쪽으로 이동하여 $MW < 5 \times 10^4$ 부분이 증가하였다^{10,11}. NaOCl을 이용하여 전분을 산화시키는 경우 α -amylase로 처리한 경우와는 대조적으로 우선적으로 전분 입자 표면에서 작용하여 전분 입자가 쪼개지면서 산화 반응이 가속되는 동시에 NaOCl이 소모되므로 분자량 분포가 균일하지 못한 것으로 보인다. Ali 등¹²은 전분을 산과 NaOCl로 처리시 반응 초기에 분자량이 급격히 감소하였고, 그 이후에 서서히 분자량이 감소한다고 하였다. 이와 같이 전분이 산화되면서 전분의 분자량이 감소하는 것은 산화제에 의한 불안정한 glycoside bond의 가수분해와 β -elimination 통한 keto glucose unit의 분해에 기인된다¹³.

본 시료로 분리한 아밀로오스와 아밀로펙틴의 요오드 최대 흡수 파장은 각각 637과 580nm이었는데, 칼럼을 통과한 무처리 전분의 아밀로오스와 아밀로펙틴의 요오드 최대 흡수 파장은 650과 570nm로 약간의 차이가 있었다. Billaderis¹⁴는 이러한 현상은 아밀로펙틴들 사이의 구조적인 차이이거나 아밀로오스와 아밀로펙틴의 중간적인 분자적 특성을 지닌 물질이 존재하거나 아밀로펙틴 내에 아밀로오스가 물리화학적으로 끼어 있기 때문이라고 하였다. Fig. 1에서 산화 전분은 산화가 증가됨에 따라 아밀로오스와 아밀로펙틴의 요오드 최대 흡수 파장이 감소하였다. 또한, 요오드-전분 복합체의 색이 blue에서 violet으로 변하면서 색의 강도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 산화 전분의 요오드 복합체의 색과 강도의 변화는 산화에 의해 아밀로오스 사슬의 분해보다는 전분분자의 형태변화에 의한 것으로 추측된다¹⁵. 실제로 본 실험의 산화조건에서 겔보기 아밀로오스의 함량은 16.3~19.3으로 산화에 따른 차이는 보이지 않았다.

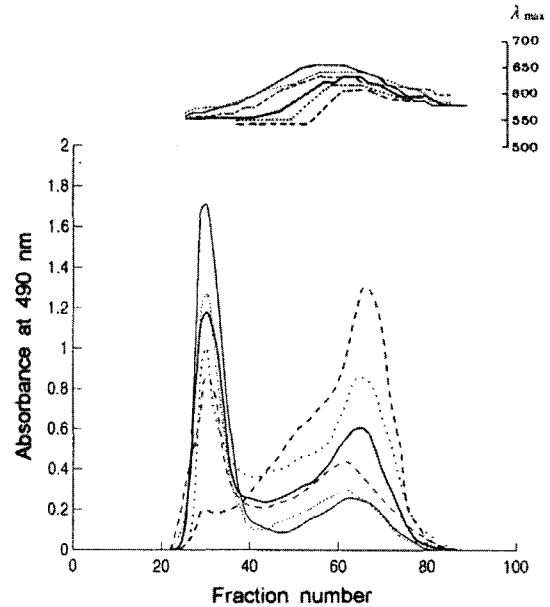


Fig. 1. Elution profiles of oxidized corn starches.

—: native,: 0.25% active Cl/g starch
 ---: 0.5% active Cl/g starch, - · - ·: 0.75% active Cl/g starch
 ---: 1.0% active Cl/g starch, ---: 1.5% active Cl/g starch

2. 온도에 따른 가용성 탄수화물의 분자량 분포

산화 정도가 증가되면서 분획에 관계없이 용출되어 나오는 가용성 탄수화물의 양이 증가함을 알 수 있었는데, 이는 전분이 산화되면서 가용성으로 분자가 분해되기 때문으로 생각된다(Fig. 2). 가열 온도의 변화에 따라 각 온도에서 용출되어 나오는 분자들의 분자량 분포를 비교해 보면 무처리 전분에서는 온도 증가에 따라 분자량이 큰 분자들의 용출이 크게 증가하였는데, 이는 호화가 시작되면서 무정형 부분이 먼저 깨어져 가용성 아밀로오스가 빨리 용출되고, 더 높은 온도에서 결정성 부분이 붕괴되어 아밀로펙틴의 일부분과 intermediate fraction의 용출이 이루어지기 때문이다. 산화 전분의 경우 용출온도를 증가시켜도 분자량이 큰 부분의 용출비가 낮고, $MW < 5 \times 10^4$ 의 비가 큰 것은 아밀로펙틴이 산화에 의해 분해되어 전분 입자 내에 큰 분자량을 가진 분자가 감소되면서 작은 분자량을 가지는 분자가 증가되기 때문이다.

무처리 전분에서는 용출 온도가 증가함에 따라 요오드와 복합체를 형성하는 분획이 증가하였으나 산화 전분의 경우에는 NaOCl의 처리 농도가 증가할수록 요오드와 복합체를 형성하는 분획이 감소

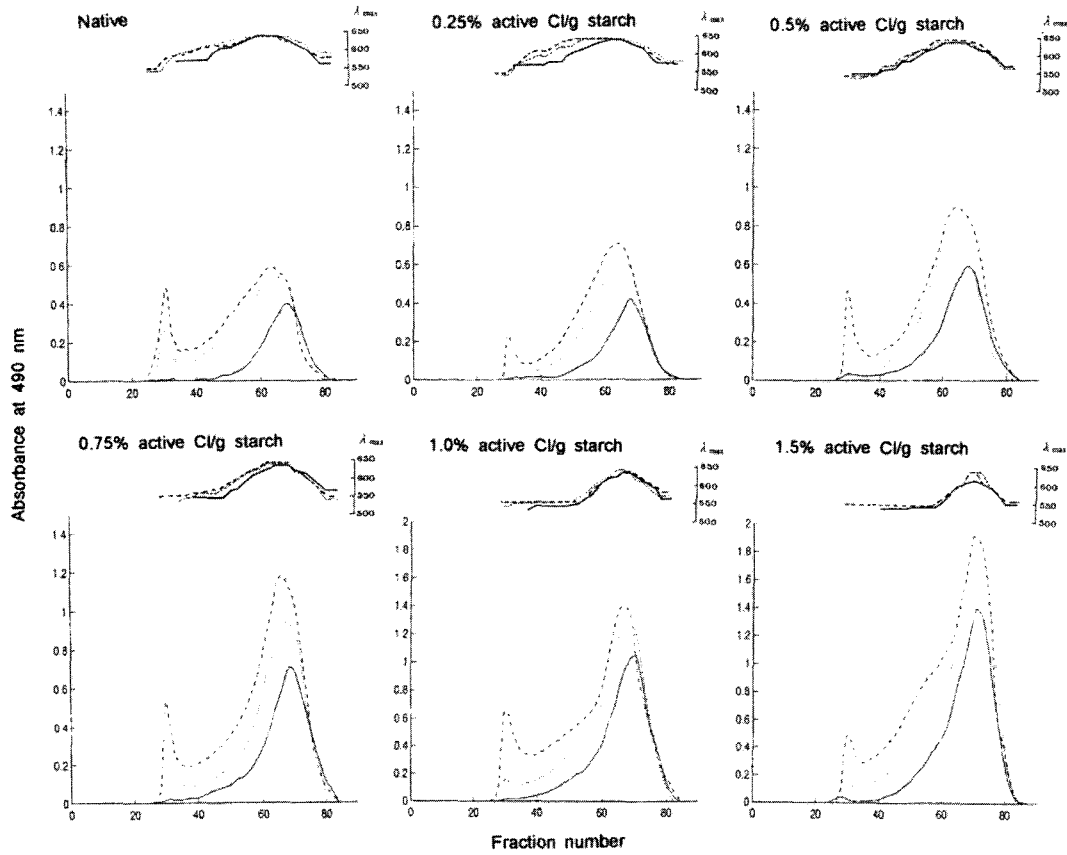


Fig. 2. Molecular weight distribution on Sepharose CL-2B column of soluble carbohydrate of oxidized corn starches leached at 75°C, 85°C and 95°C.
 —: 75°C, ···: 85°C, ---: 95°C

하고 요오드 복합체 형성 능력이 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 95°C에서 요오드 최대 흡수 파장은 산화에 따른 차이 없이 637~643nm로 나타났으며, void에서의 최대 흡수 파장은 580에서 550nm부근으로 감소하였다.

3. 산화 전분의 DSC 특성

무처리 전분과 산화 전분은 DSC 측정시 두 개의 흡열피크가 관찰되었다. 첫 번째 흡열피크의 상전이 온도 범위와 엔탈피를 비교해 보면 큰 차이를 보이지 않았다(Table 3). 두 번째 흡열피크는 81~88°C부근에서 시작되었으며, 이는 호화가 진행되는 동안 형성된 amylose-lipid complex가 용융되면서 나타나는 피크로 생각된다¹⁹⁾. 산화 전분의 DSC 특성은 논문에 따라 엇갈린 견해를 보이고 있다. NaOCl로 산화시킨 보리와 감자 전분은 호화 엔탈피의 변화는 없었으나 보리 전분에서는 호

Table 3. DSC characteristics of oxidized corn starches with various concentration of NaOCl.

Oxidant ¹⁾	1st Peak of Thermal Curve			2nd Peak		
	T _o ²⁾ (°C)	T _p ³⁾ (°C)	ΔH _G ⁴⁾ (MJ/mg)	T _o (°C)	T _p (°C)	ΔH _G (MJ/mg)
Native	65.2	71.2	12.9	81.3	85.1	0.7
0.25	64.6	70.5	13.0	88.1	97.3	1.0
0.5	64.7	70.7	12.9	87.0	97.1	1.0
0.75	65.3	70.9	11.6	88.1	97.1	0.5
1.0	65.9	71.4	13.0	86.8	96.4	0.9
1.5	66.2	72.0	13.7	88.0	97.3	0.5

- 1) % active Cl/g starch
- 2) T_o : Onset temperature
- 3) T_p : Peak temperature
- 4) ΔH_G : Enthalpy of gelatinization

화 개시 온도가 높아졌는데, 이러한 호화 온도의 증가를 무정형 부분의 glass transition 온도 변화에

기인한다고 제안하였다²⁰⁾. Bromine으로 산화시킨 감자 전분은 호화 온도와 호화엔탈피가 감소하였으나, hydrogen peroxide를 사용한 경우 알칼리에서 산화시킨 전분은 호화 개시 온도가 약 4°C 증가하였고, 산성 조건에서 산화시킨 전분은 호화 개시 온도에 큰 차이가 없었다고 보고하였다²¹⁾. 따라서 사용한 산화제, 산화 조건, 전분의 종류와 전분 입자에서 산화제의 작용기작에 따라 호화 온도와 엔탈피가 달라지는 것으로 생각된다.

Amylose-lipid complex 흡열피크에서는 산화 전분에서 개시 온도가 높았고, 엔탈피가 감소하는 경향을 보였다. Forsell 등²⁰⁾의 연구에 따르면 지질과 결합되어 있는 아밀로오스가 전분 입자의 표면에 많이 분포하여 산화에 더 용이하며, 전분이 산화되면서 amylose-lipid complex 간의 결합이 약해져 엔탈피가 감소한다고 하였다.

1회 가열한 sample pan을 4°C에서 3, 24, 48시간 저장 중의 DSC 특성치는 Table 4와 같다. 2차 가열하여 얻은 DSC thermogram의 흡열피크로부터 상대적인 노화도를 측정하였다. 2차 가열 시의 흡열피크는 1차 가열 시의 것과 비교했을 때 노화가 일어나는 동안 분자들이 무처리 전분과는 다른 배열로 전환되어 T₀, T_p와 엔탈피가 모두 낮게 나타났다²²⁾.

산화 전분이 초기 노화가 더 빠르게 진행되는 것으로 나타났으며, NaOCl의 농도가 증가할수록 T₀와 T_p가 감소하면서, 엔탈피의 값이 증가하는 경향을 보였다. 저장 시간이 길어질수록 분자내 수소결합이 더욱 발달하여 재가열시 엔탈피가 더욱 증가하였고, NaOCl 처리 농도에 비례하여 증가하였다. DSC 결과로 볼 때, 본 실험의 산화조건에서 산화시킨 전분은 초기에 노화가 빠르게 일어나며, 노화 정도가 무처리 전분보다 큰 것으로 해

석되었다. 이러한 결과는 앞에서 가용성 탄수화물의 온도에 따른 용출양상으로 설명될 수 있을 것으로 생각된다. 즉, 산화전분은 가용성 아밀로오스 양이 증가하여 냉각시 다시 재배열되는 과정에서 노화가 촉진 될 수 있다. DSC의 경우에는 30% 이상의 전분 농도와 전단을 가하지 않은 상태에서 전분을 가열하기 때문에 산화에 의해 전분 입자의 견고성이 감소하였다 하더라도 팽윤된 입자의 붕괴가 적고, 가용성 탄수화물의 용출이 증가됨에 따라 저장시 분자간의 회합이 더 용이하여 노화 경향이 증가하는 것처럼 보이는 것으로 생각된다.

4. 산화전분의 광투과도

0.2% 호화 전분 용액의 처리 온도와 저장 시간에 따른 광투과도를 측정하였을 때(테이타로 나타내지 않음) 전분이 산화되면서 광투과도가 증가하여 전분 용액의 투명도가 커지는 것으로 나타났으며, 산화제의 처리 농도가 증가할수록 투명도도 더 커지는 경향을 보였다. 이러한 투명도의 증가는 산화시 전분 분자의 분해와 도입된 카르복실기의 음전하에 의한 반발력에 기인된다¹⁵⁾. 또한, 호화 용액의 제조 온도가 광투과도에 영향을 주어 가열 온도가 증가됨에 따라 투명도가 더 크게 나타났는데, 특히 1.0% active Cl/g starch이상의 농도로 처리한 산화 전분은 온도의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. Chung 과 Seib²³⁾는 밀과 옥수수 전분을 산과 NaOCl로 처리하였을 때 전분 분자가 분해하여 호화 전분 용액의 투명도가 증가하였으며, 산처리보다 산화가 전분 용액의 투명도를 더 향상시킬 수 있다고 하였다. 또한 산화된 전분을 다시 hydroxylpropylation시키면 용액의 투명도가 더 향상되며, 냉-해동 안정성이 우수해 진다고 하였다.

Table 4. DSC characteristics of oxidized corn starches with various concentration of NaOCl during storage at 4°C after first heating

Oxidant ¹⁾	Storage time								
	3hs			24hs			48hs		
	T ₀ (°C)	T _p (°C)	ΔH (mJ/mg)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	ΔH (mJ/mg)	T ₀ (°C)	T _p (°C)	ΔH (mJ/mg)
Native	44.2	53.5	0.30	34.5	50.5	2.45	33.2	51.1	3.20
0.25	41.9	52.8	0.30	34.0	51.1	3.05	33.7	50.0	3.15
0.5	35.1	52.5	1.15	31.9	50.8	3.55	30.2	49.3	5.30
0.75	40.8	51.9	0.77	31.5	50.4	3.15	29.1	47.8	5.60
1.0	33.1	50.2	0.95	31.1	49.2	3.95	31.5	47.8	4.60
1.5	33.0	50.1	1.20	28.8	48.4	5.90	28.4	46.8	6.95

1) % active Cl/g starch, 2) T₀ : Onset temperature, 3) T_p : Peak temperature, 4) ΔH : Enthalpy of gelatinization

IV. 요약

본 연구는 옥수수 전분의 기능 특성을 개선시키고자, 다양한 sodium hypochlorite(NaOCl)농도에서 산화시킨 산화 전분의 분자 구조적 변화에 대하여 시험하였다. 전분의 분자량 분포에서 산화 전분은 고분자량의 피크가 점차 작아지고 저분자량 부분의 피크가 높아져 전체적 분자량 분포가 낮은 쪽으로 이동하였고, 요오드 최대 흡수 파장이 감소되면서 색깔이 변화하였다. 무처리 전분은 온도가 증가함에 따라 분자량이 큰 부분의 용출이 증가하였다. 산화전분의 경우 아밀로펙틴이 산화에 의해 분해되어 전분 입자내에 큰 분자량을 가진 분자가 감소되면서 작은 분자량을 가지는 분자가 증가되기 때문에 가용성 탄수화물의 양이 증가하였다. DSC 특성에서는 상전이 온도 범위와 엔탈피의 차이는 없었으나 산화 전분이 무처리 전분보다 노화 경향이 더 크게 나타났다. 산화전분용액의 광투과도는 증가하였다.

V. 참고문헌

1. Wurzburg, O. B. and Szymanski, C. D.: Modified starch for the food industry. *J. Agric. Food Chem.*, 18:977, 1970
2. Alexander, R. J.: Modified starches and their uses in *Food Application*. Korea Corn Processing Industry Association, U.S. Grains Council., 1995
3. 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., pp237-269, 1982
4. Hebeish, A. Thalouth, A. E., Refai, R and Ragheb, A.: Synthesis and characterization of hypochlorite oxidized starches. *Stärke*, 41(1):293, 1989
5. Hebeish, A., El-Sisy, F., Abdel-Hafiz, S. A. and El-Rafie, M. N.: Oxidation of maize and rice starches using sodium chlorite along with formaldehyde. *Stärke*, 44(2):388, 1992
6. Wing, R. E.: Oxidation of starch by thermochemical processing. *Stärke*, 46(3):414, 1994
7. Han, J. S. and Ahn, S. Y.: Characteristics in oxidation of Korean corn starch with sodium hypochlorite. *Korean J. Food Sci. Technol.*, 29(6):1094, 1997
8. Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Robers, P. A. and Smith, F.: Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal. Chem.*, 25:1656, 1953
9. Billaderis, C. G., Grant, D. R. and Vose, J. R.: Structural characterization of legume starches. I. Studies on amylose, amylopectin and beta-limit dextrins. *Cereal Chem.*, 59:496, 1981
10. Manelius, R., Buléon, A., Murmi, K. and Bertoft, E.: The substitution pattern in cationised and oxidised potato starch granules. *Carbohydr. Res.*, 329:621, 2000
11. Henriksnäs, H. and Bruun, H.: Molecular weight distribution in starch solutions when hydrolysed with α -amylase and when oxidized with sodium hypochlorite. *Stärke*, 30:233, 1978
12. Ali, S. Z. and Kempf, W. : On the degradation of potato starch during acid modification and hypochlorite oxidation. *Stärke*, 38(1):83, 1986
13. Floor, M., Kieboom, A. P. G. and Bekkum, H. V.: Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. *Stärke*, 41:348, 1989
14. Billaderis, C. G., Grant, D. R. and Vose, J. R. : Molecular weight distribution of legume starch. *Cereal Chem.*, 56:475, 1979
15. Boruch, M.: Transformation of potato starch during oxidation with hypochlorite. *Stärke*, 37(1):91, 1985
16. Ghiashi, K., Varriano-Marston, E. and Hosenev, R. C.: Gelatinization of wheat starch. IV. Amylograph viscosity. *Cereal Chem.*, 59:262, 1982
17. Subrahmanyam, S. N. and Hosenev, R. C.: Shear thinning properties of sorghum starch. *Cereal Chem.*, 72(1):7, 1995
18. Autio, K., Suortt, T., Hamunen, A., and Poutanen, K.: Microstructural and physicochemical properties of oxidized potato starch for paper coating. *Stärke*, 44:388, 1992
19. Kugimiya, M. Donovan, D. W. and Wong, R. T.: Phase transitions of amylose-lipid complexes in starches. A calorimetric study. *Stärke*, 32:265, 1980
20. Forssell, P., Hamunen, A., Autio, K., Suortti, T. and Poutanen, K.: Hypochlorite oxidation of barley and potato starch. *Stärke*, 47:371, 1995
21. Parovuori, D., Hamunen, A., Forssell, P., Autio, K. and Poutanen, K.: Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. *Stärke*, 47(1):19, 1995
22. Nakazawa, F., Noguchi, S., Taakahachi, J. and Takada, M.: Gelatinization and retrogradation of rice starch studied by differential scanning calorimetry. *J. Agric. Biol. Chem.*, 48:201, 1983
23. Chung, K. M. and Seib, P. A.: Thin-boiling and non-gelling adhesive prepared from maize and wheat starches. *Stärke*, 43:441, 1991

(2001년 12월 18일 접수, 2002년 4월 8일 채택)