

회분식 및 반연속식 특이적 카르복실화 반응에 의한 β -1,3-glucan의 기능성 향상

정석윤 · 김상우 · 이용환¹ · 이재환 · 장판식*

서울산업대학교 식품공학과, ¹한국식품연구원

Enhancement of β -1,3-Glucan Functionality by Batch and Semi-continuous Typed Specific Carboxylation

Suk-Yun Jeong, Sang-Woo Kim, Yong-Hwan Lee¹, JaeHwan Lee, and Pahn-Shick Chang*

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

¹Korea Food Research Institute

Abstract In this study, batch or semi-continuous reactions, introducing site-specific carboxylic acids in β -1,3-glucan structures, were performed to increase water solubility and gel forming ability, using TEMPO/hypobromite with or without NaBr as catalysts. Regio-selective carboxylic acid formations were determined with infrared (IR) and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopic analyses. The regio-selective reactions with and without NaBr gave oxidation yields of 92.5 and 85.6%, respectively, in the batch type, and yields of 93.9 and 86.4%, respectively, in the semi-continuous type. The reaction times in the batch and semi-continuous reactions without NaBr were delayed by 100 and 150%, respectively, as compared to those with NaBr. A combination of IR and ¹³C NMR analyses were used to confirm the formation of carboxylic acids in β -1,3-glucan. From the batch reactions with and without NaBr, the water solubilities of oxidized products were 50.0 and 55.6%, respectively, and in the semi-continuous reactions they were 52.6 and 53.5%, respectively; while the water solubility of the native β -1,3-glucan was less than 1.0%. Finally, as compared to the native β -1,3-glucan, the gel forming ability of the reaction products was greatly increased irrespective of the presence of NaBr or the reaction type.

Key words: β -1,3-glucan, regio-selective carboxylation, NaBr, batch type, semi-continuous type

서 론

최근 천연유래 생리활성 물질을 이용한 고부가가치의 신소재 개발이 학문적·산업적으로 중요한 연구분야로 대두되었다. 다당류는 높은 생리활성과 특유의 기능성이 밝혀지면서 많은 연구가 이루어지고 있으며 식이섬유의 한 종류인 β -glucan은 기능성 다당류로 특히 각광을 받고 있다. β -Glucan은 다당류로서 효모, 버섯 및 곡류에서 발견되며 효모에서는 β -(1→3, 1→6) glucoside 결합을, 보리에는 β -(1→3, 1→4) glucoside 형태를 주로 갖고 있으며 밀에는 약 1%, 귀리에는 3-7%, 보리에서는 5-11% 함유되어 있다(1,2). β -Glucan은 수용성 부분의 점성이 높아 콜레스테롤 저하효과가 우수하고 장관 내용물의 점도를 높여 glucose의 흡수를 저해함으로써 혈당치를 낮추며 insulin 반응을 저하시키는 등의 기능성을 갖고 있어 기능성 식품제조 원료로서의 사용 가능성이 보고되었다(3,4). 그러나, β -glucan은 물에 거의 녹지 않는 단점을

갖고 있어 식품응용에 제한성을 갖고 있다.

불용성 다당류의 수용성을 증가시키기 위해 산화반응을 유도하거나 고분자의 연결단위를 분해하여 소당류 단위로 제조하는 기법이 연구되고 있다. 하지만, 소당류로 절단된 경우 원래의 생리활성이 급격히 감소하거나 상실되는 문제점이 지적되고 있다. 다당류 산화반응에는 비선택적(non-specific) 산화와 선택적(specific) 산화기법이 있으며 비선택적 산화는 다당류에 carboxylic acid group과 carbonyl group이 모두 도입되는 반응으로 다당류의 1차 alcohol group 뿐만 아니라 2차 alcohol group도 산화반응에 참여한다는 단점이 지적되어 왔다(5,6). 선택적 산화반응은 다당류의 특정 group만을 산화시키는 기법으로서 Miyazawa 등(7)과 Anelli 등(8)은 nitroxyl radical인 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium (TEMPO)을 촉매로 사용하여 1차 alcohol기를 carboxylic acid 혹은 aldehydes로, 2차 alcohol은 ketone으로 변환시키는 방법을 개발하였다. De nooy 등(9)은 TEMPO와 hypobromite를 동시에 촉매로 사용하여 1차 alcohol기만을 carboxylic acid로 특이적 산화시키는 기법을 개발하였으며, Chang과 Cho(10)는 옥수수전분, 쌀 전분, 고구마전분 및 셀룰로오스에서 TEMPO/hypobromite 촉매를 이용한 1차 alcohol group 특이적 산화법에 의한 전분의 수용성을 증가시켰고 Ca²⁺이온과의 겔 형성능도 향상시켰다. 또한 Chang과 Robyt(11)는 cyclomaltoextrins내의 1차 alcohol의 특이적 산화를 보고하면서 항돌연변이원성 실험을 통해 반응 생성물의 안전성을 입증하였다.

*Corresponding author: Pahn-Shick Chang, Department of Food Science and Technology, Seoul National University of Technology, Nowon-gu, Gongneung 2-dong, Seoul 139-743, Korea
Tel: 82-2-970-6437
Fax: 82-2-976-6460
E-mail: pschang@snut.ac.kr
Received December 4, 2007; accepted February 27, 2008

TEMPO/hypobromite 촉매의 재생 시 첨가되는 NaBr은 유독성 물질로 기관지나 폐기관에 독성문제를 발생시킬 수 있고 취급 시 안전성 문제와 폐기 시 중금속에 의한 환경을 오염시킬 가능성이 있다(12,13). 이에 NaBr 무첨가 특이적 산화반응이 연구되었으며 감자전분과 α -D-glucopyranoside의 산화(14) 및 sucrose의 산화(15), 옥수수전분의 산화(16) 등의 연구가 보고되었다. 하지만 NaBr 무첨가 특이적 산화반응에 의한 β -glucan의 수용성 증대 및 겔 형성능 향상에 대한 특이적 산화 연구는 보고되지 않았으며 특이적 산화생성물을 대량 생산하기 위한 회분식(batch type) 반응과 반연속식 반응(semi-continuous type)에 대한 연구 역시 보고되지 않았다.

본 연구에서는 NaBr 첨가 여부 및 회분식 반응과 반연속식 반응에 의해 β -glucan을 특이적 산화시켜 NMR, IR 등을 이용하여 산화반응 산물을 동정하고 산화생성물의 수용성 및 겔 형성능의 변화를 확인하고자 하였다.

재료 및 방법

시료

β -1,3-Glucan은 Sigma Chemical Co.(St. Louis, MO, USA)에서 구입하였으며, TEMPO는 Aldrich Chemical Co.(Milwaukee, WI, USA)로부터, NaOCl 용액(10%(w/v))과 NaBr은 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan)에서 각각 구입하여 사용하였다. 그 외 시약은 EP 등급의 제품을 사용하였다.

실험 장치

항온순환수조(RBC-10, Jeio Tech Co. Ltd., Daejeon, Korea)가 연결된 반응기내에 산화반응액을 넣고 일정한 pH를 유지하기 위한 pH 자동조정기(718 pH STAT Titrino, Metrohm Ltd., Herisau, Switzerland)를 연결하여 소모되는 NaOH량을 컴퓨터로 기록하였다.

산화물질의 회수 및 용해도 측정에는 고속원심분리기(VS-21 SMTN, Vision Scientific Co. Ltd., Buchon-si Korea)와 진공건조기(J-DV04, Jeil Scientific Ind. Co. Ltd., Seoul, Korea)를 이용하였다.

NaBr 첨가 및 무첨가에 의한 β -1,3-glucan 특이적 산화의 회분식 반응

물에 불용성인 β -1,3-glucan 1.62 g(10 mmol, anhydrous glucose unit를 기준으로 계산)을 200 mL의 증류수내에 분산시켜 현탁액을 제조한 후, TEMPO 16 mg(0.1 mmol), NaBr 0.5 g(4.5 mmol) 및 10%(w/v) NaOCl 용액 15.75 mL(5.50 mmol)를 첨가하여 반응액을 조제하였다. 반응액에 4 M HCl을 이용하여 pH를 10.8로 조절한 후 산화반응을 시작하였다(본 반응을 위한 최적 pH는 10.8임을 예비실험 결과 확인하였음). NaBr 무첨가 시료는 NaBr 0.5 g 대신 동량의 증류수를 첨가하였다. 반응액의 pH는 pH 자동조정기를 사용하여 0.5 N NaOH 용액으로 일정하게(pH 10.8) 조절하였으며, 반응온도는 항온순환수조(RBC-10, Jeio Tech Co. Ltd., Korea)를 이용하여 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 고정하였으며, NaOH 소비량은 일정시간 간격으로 측정하였다.

회분식 산화반응의 종결 및 산화물질의 회수

산화반응의 종결은 일정한 pH를 유지하기 위한 0.5 N NaOH가 20 mL(10 mmol NaOH) 첨가되었을 때를 기준으로 정하였으며, 1.25 mL의 에탄올을 첨가하고 4 M HCl을 이용하여 반응액

을 중화시켜 반응을 종결시켰다. 종결된 산화반응액에 2-3배의 에탄올을 첨가하여 산화된 다당류를 침전시킨 후 $3,500 \times \text{g}$ 에서 10분간 원심분리하여 상등액을 제거하였으며, 회수한 침전물은 acetone으로 3-4회 세척한 후 원심분리하여 TEMPO 및 다른 촉매물질들을 분리하였다. 세척한 산화물질은 60°C 의 진공오븐에서 건조하여 분말화한 후, 이후 실험에 사용하였다.

NaBr 첨가 및 무첨가에 의한 β -1,3-glucan 특이적 산화의 반연속식 반응

증류수 100 mL에 β -1,3-glucan 0.81 g(5 mmol, anhydrous glucose basis)을 넣은 후 TEMPO 0.1 mmol(16 mg)과 NaBr 0.5 g, 10%(w/v) NaOCl 15.75 mL(5.50 mmol)를 투여하였다(회분식 반응 조건보다는 전체 부피가 (1/2)의 규모로 축소되고 촉매들의 농도는 4배로 농축되었는데, 이렇게 전체 반응액(1회)의 규모를 축소시키면서 촉매의 농도를 증가시킨 이유는 예비실험 결과, ① 10회 연속반응이 진행됨으로써 증가하는 최종 생성물을 충분히 보유하기 위하여 고안한 것이며, ② 특이적 산화반응을 위한 전체 반응시간을 최소화할 수 있는 최적조건임을 확인하였기 때문임). NaBr 무첨가 시료는 NaBr 0.5 g 대신 동량의 증류수를 첨가하였다. 반응온도는 $25 \pm 0.05^\circ\text{C}$ 로 유지 시키면서 pH 자동조정기를 이용하여 0.5 N NaOH로 pH 10.8을 유지시켰다. 소비되는 0.5 N NaOH가 10 mL가 될 때까지의 반응을 1회 반응으로 간주하였고 1회 반응 후 소비된 NaOCl과 기질을 보충하기 위하여 각각 10%(w/v) NaOCl 15.75 mL와 β -1,3-glucan 10 mM을 추가로 첨가하여 두 번째 반응을 시도하였으며, 이 과정을 10회 반복하

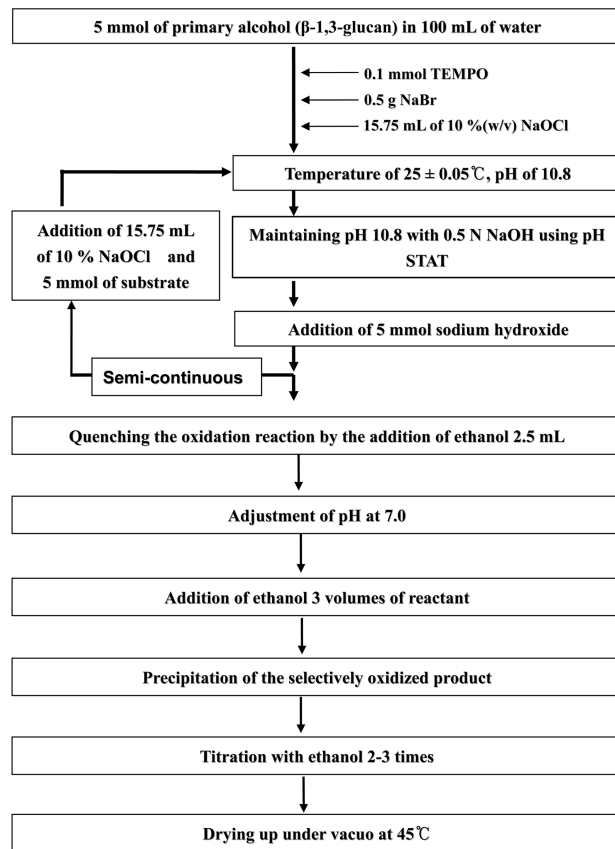


Fig. 1. Schematic diagram for the specific carboxylation and separation procedures of β -1,3-glucan.

여 NaOCl과 기질만을 첨가하여 반연속식 반응을 진행시켰다. 첨가·소비되는 NaOH는 5분 혹은 10분 간격으로 측정하였다.

반연속식 산화 반응의 종결 및 β -1,3-glucan의 분리

산화 반응의 종결은 2.5 mL 에탄올을 첨가시킨 후 pH 7.0을 맞추고, 반응물의 2-3배 에탄올을 첨가하여 산화물을 침전시켰다. 펌프를 이용, 감압 여과하여 얻어진 침전물을 60°C 진공하에 건조시켜 반응 생성물을 얻었다.

IR 분석

NaBr 첨가 혹은 무첨가 반응으로부터 얻어진 최종 산물의 IR spectrum을 분석하였다. IR spectra는 KBr pellet법을 이용하여 Fourier transform infrared spectrometer(FT/IT-620, Jasco corp., Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였으며 흡광도는 cm^{-1} 로 나타내었다.

^{13}C -NMR 분석

NaBr 첨가 반응으로부터 얻어진 최종 산물의 ^{13}C -NMR을 분석하였다. NMR spectra는 Bruker AMX-500 NMR(Bruker corp., Bremen, Germany)을 이용하였고, 산화된 β -1,3-glucan을 D_2O 에 25 mg/mL 농도로 분산시키고, 대조구로서 산화시키지 않은 β -1,3-glucan을 사용하였다.

특이적으로 산화된 β -1,3-glucan의 수율

β -1,3-Glucan의 산화반응이 종결된 후, 회수하여 건조시킨 시료의 수율 측정은 다음과 같은 방법으로 구하였다.

$$\text{수율(\%)} = \frac{\text{건조 후 회수량 (Dry weight basis)}}{\beta\text{-1,3-Glucan의 무게}} \times 100$$

물에 대한 용해도의 측정

물에 대한 용해도는 β -1,3-glucan 및 산화생성물 분산액(10 mg/mL) 5 mL를 25°C에서 24시간 교반시킨 후 5,000 × g에서 20분간 원심분리하여 상등액 10 mL를 취하고 200 mL 에탄올을 첨가하였다. 다시 5,000 × g에서 20분간 원심분리하여 침전물을 회수하고 60°C 진공오븐에서 건조, 칭량한 후 100 mL의 물 속에 용해된 무게를 측정하여 물에 대한 용해도로 계산하였다.

겔 형성능의 측정

β -1,3-Glucan 및 산화생성물 3%(w/v) 분산액을 제조 후 1 mL를 4%(w/v) 100 mL CaCl_2 용액(pH 8.75)에 한 방울씩 떨어뜨리면서 겔 형성 여부를 조사하였다. 이때 형성되는 겔의 응결을 방지하기 위하여 CaCl_2 용액을 800 rpm의 속도로 교반시키면서, 산화생성물 분산액을 천천히 떨어뜨렸다. 혼합액 20 mL을 30 mL 시료병(25 mm diameter, DaeHan Sci., Seoul, Korea)으로 옮긴 후 1시간 실온에서 정치 후 형성된 겔의 높이를 측정하였다.

결과 및 고찰

NaBr 첨가 및 무첨가에 의한 회분식 반응

반응 시간에 따른 NaOH의 소비량은 β -1,3-glucan의 1차 alcohol group이 산화되는 정도를 나타낸다. 회분식 반응에서 NaBr 첨가 및 무첨가에 의한 β -1,3-glucan의 산화율은 Fig. 2와 같다. NaBr 첨가 시 반응시간에 따른 산화정도는 포물선 형태의 곡선을 그렸으며, 반응 초기에는 급격히 증가하였으나 반응이 진행되면서

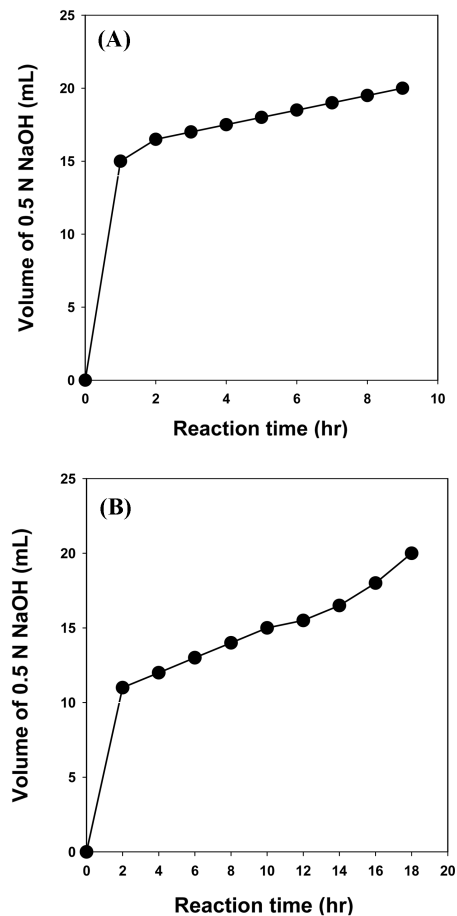


Fig. 2. Yield for the specific carboxylation of β -1,3-glucan in batch type with (A) and without NaBr (B).

완만해지는 경향을 보였다(Fig. 2-a). 이러한 현상은 산화가 진행됨으로 인한 산화 생성물 증가와 산화에 유용한 β -1,3-glucan내의 1차 alcohol group이 감소하게 되어 산화속도가 느려지는 것으로 판단된다.

NaBr 무첨가 시 반응시간에 따른 산화율은 NaBr 첨가반응과 유사한 경향을 보였다(Fig. 2-b). 반응 2시간만에 NaBr 무첨가 경우 0.5 N NaOH가 11 mL 소비되어 NaBr 첨가반응 16 mL의 약 69% 수준의 반응율을 보였다.

NaOH 20 mL가 소비될 때를 기준으로 한 산화 반응의 최종시간은, NaBr 첨가와 무첨가 시 각각 9시간과 18시간으로 NaBr 무첨가 반응의 경우 2배 느리게 진행되었다. Bragd 등(15)과 Lemoine 등(16) 역시 NaBr 무첨가 반응 속도가 상대적으로 느려진다고 보고하였다. 회분식 반응에서 NaBr 첨가 여부에 관계없이 최종적으로 0.5 N NaOH 20 mL를 소비하여 NaBr 무첨가에 의한 최종수율에서의 차이는 보이지 않았다.

NaBr 첨가 및 무첨가에 의한 반연속식 반응

반연속식 반응에서 NaBr 첨가 및 무첨가에 의한 β -1,3-glucan의 산화속도는 Fig. 3과 같다. NaBr을 첨가한 경우, 반연속식 반응의 횟수가 증가할수록 NaOH의 초기 소비속도가 다소 감소하는 경향이 있었으나 최종적인 NaOH 10 mL 소비는 모두 충족하였다(Fig. 3-a). NaBr 첨가 반응에서 초기 10분동안 소비되는 NaOH 함량은 횟수가 증가할수록 감소하여 2, 4, 6, 8, 10회 일 경우 각각 8.1, 8.0, 7.9, 6.6, 4.8 mL이었다. 이는 횟수가 진행될

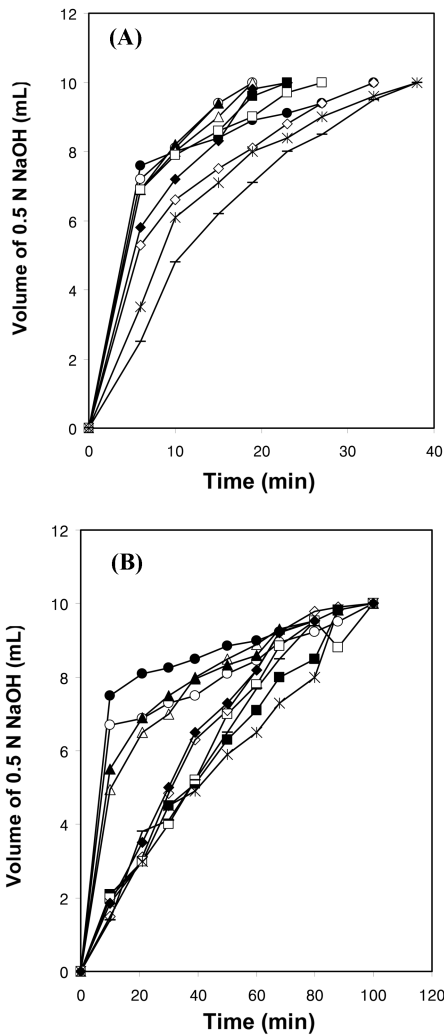


Fig. 3. Yield for the specific carboxylation of β -1,3-glucan in semi-continuous type with (A) or without NaBr (B). Error bars are not shown. ●, 1st-; ○, 2nd-; ▲, 3rd-; △, 4th-; ■, 5th-; □, 6th-; ◆, 7th-; ◇, 8th-; *, 9th-; -, 10th-recycle.

수록 초기반응의 속도가 감소함을 의미한다. 최종 10 mmol NaOH 소비 시간 역시 19, 19, 27, 33, 38분 등으로 증가하는 경향을 나타내었다. NaBr 무첨가 반응의 2, 4, 6, 8, 10회 일 경우 각각 6.7, 5.0, 2.0, 1.5, 1.4 mL이었다. 즉, NaBr 무첨가의 경우 NaBr 첨가 보다 초기 반응속도의 감소가 뚜렷하였으며 10 mmol NaOH 소비 시간이 2.5배 늘어난 100분이 소요되었다(Fig. 3-b).

반연속식 반응에서 1회 종결의 경우, 전술한 회분식 반응의 결과(Fig. 2)와 동일하지 않고 반응 종결시간이 짧아지는 현상이 나타났는데, 이는 반연속식의 경우에는 회분식에 비해 전체 촉매들의 농도가 4배로 증가한 환경하에서 특이적 산화반응이 일어남으로써 반응기질과 촉매들 사이의 접촉 횟수가 늘어남에 기인한 것으로 판단된다.

IR spectra에 의한 산화물의 확인

산화시킨 결과물을 회수, 건조시킨 후 1차 alcohol group이 carboxyl group으로 전환된 것을 확인하기 위하여 IR spectrophotomete를 이용하여 분석하였다(Fig. 4). 산화되지 않은 β -1,3-glucan의 IR spectrum(Fig. 4-a)에는 나타나지 않았던 peak가 NaBr 첨가

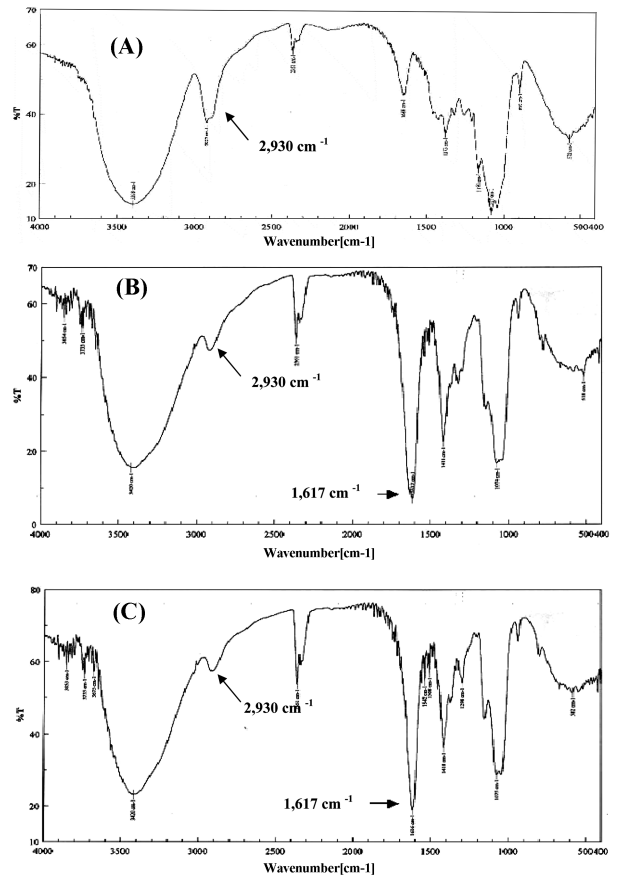


Fig. 4. Infrared spectra of native (A) and oxidized β -1,3-glucan with (B) and without NaBr (C).

또는 NaBr 무첨가된 산화물의 IR spectrum(Fig. 4-b, c)에서는 1,617 cm^{-1} 파장 부근에서 나타났다. 이 peak는 C=O 결합을 표시하는 것으로 NaBr 첨가 및 무첨가에 의한 산화반응 결과물이 carbonyl group으로 산화되었음을 의미한다. 또한 Fig. 4-b와 c에서 3,000-3,700 cm^{-1} 영역의 O-H의 신축진동 흡수 peak가 완만하게 나타나고, 1,640-1,820 cm^{-1} 영역의 C=O의 신축진동 흡수 peak는 강하게 나타났으며, CH_2 기의 흡수를 나타내는 2,930 cm^{-1} peak는 감소하였다. 이를 종합해 보면 NaBr 첨가 및 무첨가 반응에 의해 alcohol group에 의해 나타나는 peak는 줄어들고 carboxyl group에 의한 peak는 증가하였음을 알 수 있었다.

^{13}C -NMR에 의한 산화물의 확인

β -1,3-Glucan의 최종 산화물이 1차 alcohol group만 선택적으로 산화된 반응물인지 아니면 2차, 3차 OH group의 불필요한 산화가 일어난 반응인지를 알아보기 위해 ^{13}C -NMR의 chromatogram을 분석하였다(Fig. 5). ^{13}C -NMR의 chemical shift를 참고해 보면, 1차 alcohol group이 선택적으로 carboxyl화 된 경우에는 170-180 ppm에서 peak가 생성되며 2차 혹은 3차 alcohol이 ketone group과 aldehyde group으로 산화된 경우에는 198-205 ppm에서 peak가 생성되는데, 산화반응 전에 나타나지 않던 178 ppm부근에서 peak가 산화반응 후에는 생성되었다(Fig. 5-b). 이는 β -1,3-glucan의 1차 alcohol group이 선택적으로 carboxyl화 되었음을 의미한다. Park(17)은 ^{13}C -NMR을 이용하여 옥수수전분의 1차 alcohol group을 선택적으로 산화시킨 산물에서 178.1 ppm peak의 생성을 확인하였다.

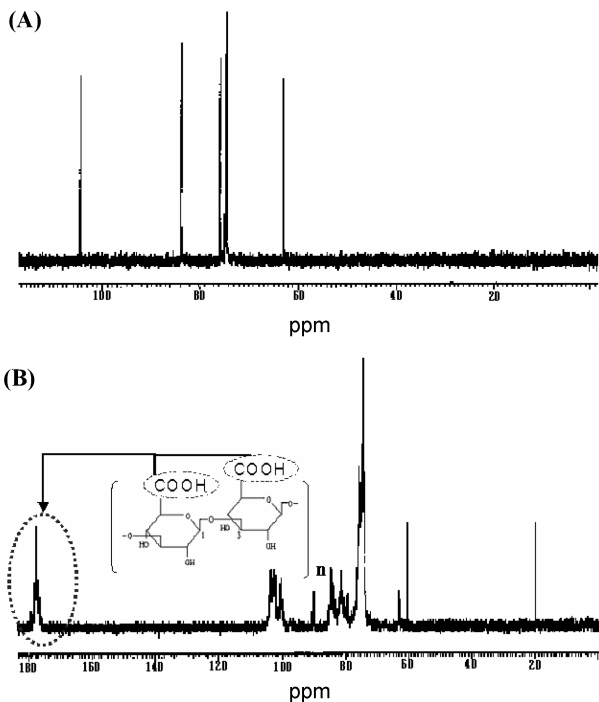


Fig. 5. ¹³C-NMR spectra for native (A) and oxidized (B) β-1,3-glucan.

특이적으로 산화된 β-1,3-glucan의 수율

NaBr 첨가 혹은 무첨가 반응으로부터 얻어진 최종 산물들의 수율은 Table 1과 같다. 회분식 반응에서는 NaBr 첨가 혹은 무첨가 조건에서 각각 92.5와 85.6%의 산화수율을 보였고 반연속식 반응에서는 각각 93.9 및 86.4%의 산화수율을 나타내었다. 즉 0.5 N NaOH 20 mL가 모두 소비되면 이론적 수율이 100%에 해당하나 실제 얻어진 수율은 이보다 낮아 회분식 반응에서 NaBr 첨가 및 무첨가 조건에서 각각 7.5와 14.6%, 반연속식 반응에서는 각각 6.1 및 13.6% 낮게 회수되었다. Kato 등(18)은 첨가 되는 NaOH는 직접적으로 1차 alcohol group의 carboxylation에 사용되는 것이 아니라 중간생성물인 hemiacetal 형성에 사용되며 hemiacetal이 carboxylation 되기 위해서는 추가적인 반응 시간 및 반응 물질이 필요하다고 보고하였다. 특히 NaBr 무첨가 조건에

Table 1. Comparison of native and oxidized β-1,3-glucan on water solubility and gel forming ability

Group	Yield (%)	Water solubility (%)	Gel forming ability ¹⁾
A	- ²⁾	< 1.0	- ³⁾
B	92.5	50.0	++
C	85.6	55.6	+++
D	93.9	52.6	++++
E	86.4	53.5	+++

¹⁾Gel forming ability was rated with number of '+', according to the height of gel in 30-mL vial; +, 2.0-4.0 mm; ++, 4.0-6.0 mm; +++, 6.0-8.0 mm; +++++, more than 8.0 mm height of gel.

²⁾Not tested.

³⁾Gel was not formed.

A, β-1,3-glucan; B, with NaBr oxidized β-1,3-glucan from batch type; C, without NaBr oxidized β-1,3-glucan from batch type; D, with NaBr oxidized β-1,3-glucan from semi-continuous type; E, without NaBr oxidized β-1,3-glucan from semi-continuous type.

Before standing

After standing

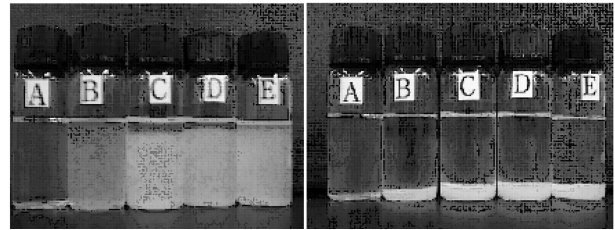


Fig. 6. Photographic representation for the determination of gel forming ability in samples standing before and after 1 hr. A, β-1,3-glucan; B, with NaBr oxidized β-1,3-glucan from batch type; C, without NaBr oxidized β-1,3-glucan from batch type; D, with NaBr oxidized β-1,3-glucan from semi-continuous type; E, without NaBr oxidized β-1,3-glucan from semi-continuous type.

서 실제 회수된 산화수율이 NaBr 첨가 반응보다 약 7-8% 낮았는데 이는 hemiacetal이 carboxylation로 전환 시 NaBr이 전환반응을 도와주는 역할을 수행 하는 것으로 예상된다.

특이적으로 산화된 β-1,3-glucan의 물에 대한 용해도

NaBr 첨가 혹은 무첨가 반응으로부터 얻어진 최종 산물들의 물에 대한 용해도의 결과는 Table 1과 같다. 산화되지 않은 β-1,3-glucan은 1% 이하의 수용성을 갖고 있으나 NaBr 첨가 혹은 무첨가 회분식 반응 결과 산물은 각각 50.0, 55.6%의 수용성을 보였으며 반연속식 반응에서는 각각 52.6, 53.5%의 수용성 증가를 나타내었다. 이는 NaBr 첨가 여부 및 반응 방식에 관계없이 특이적 산화반응에 의해 산화생성물의 수용성이 획기적으로 증가하였음을 의미한다. Chang과 Cho(10)는 1% 이하의 용해도를 갖는 옥수수전분, 쌀전분, 고구마전분은 45%(w/v) 수준까지, 셀룰로오스의 용해도는 8.42%(w/v)까지 증가시켰다.

젤 형성능

NaBr 첨가 혹은 무첨가 반응으로부터 얻어진 최종 산물들의 젤 형성능은 Table 1과 같다. 불용성인 β-1,3-glucan은 젤을 형성하지 못하나(Fig. 6-A) 특이적으로 산화된 β-1,3-glucan은 불투명한 젤을 형성하였으며 젤 높이를 통한 형성능을 보면 회분식의 경우 NaBr 무첨가 반응생성물이, 반연속식 반응의 경우 NaBr 첨가 반응 생성물이 각각 젤 형성능이 우수하였다(Table 1, Fig. 6-B, C, D, E). 이러한 젤 형성은 특이적 carboxyl화 반응에 의하여 생성된 carboxyl group의 pH에 의해 음이온화 되고 양이온을 띠는 calcium 염과의 결합을 통해 젤을 형성하기 때문이다. 특이적 산화에 의한 다당류의 젤 형성능 생성 및 향상은 옥수수전분, 쌀전분, 고구마전분 및 셀룰로오스에서도 확인되었다(10).

요 약

불용성 β-1,3-glucan의 물에 대한 수용성과 젤 형성능을 향상시키기 위해 회분식 혹은 반연속식 반응과 촉매로서 NaBr 첨가 및 무첨가 조건을 연구하였다. NaBr 무첨가 반응의 경우 회분식 및 반연속식에서 NaBr 첨가반응에 비해 반응종결시간이 각각 100, 150%씩 늦어졌으나 물에 대한 용해도, 젤 형성능 등의 이화학적 성질은 NaBr 첨가 조건과 동일하게 향상 되었다. 반응시간의 차이는 나타나지만 회분식 반응에서 NaBr 첨가 여부에 관계없이 0.5 N NaOH 20 mL를 소비하여 β-1,3-glucan의 특이적 산화 전

환의 이론적 수준인 100% 수율을 보였으나 회수된 산화물은 NaBr 무첨가 반응의 수율이 NaBr 첨가 반응보다 약 7-8% 낮았다. 높은 산화수율을 보인 β -1,3-glucan의 반연속식 공정 연구를 통해 산화반응물의 대량 생산이 가능하여 천연 소재, 기능성식품, 음료 및 주류 등의 산업에 널리 응용될 수 있을 것으로 기대된다. 특히 NaBr을 첨가하지 않고서도 특이적인 산화반응을 유도함으로써 안전성이 확보된 산화 β -1,3-glucan을 생산할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 농림부 농림기술개발사업(204023-03-3-CG000)의 지원에 의해 수행한 연구결과의 일부로써 이에 감사드립니다.

문헌

- Brennan CS, Cleary LJ. The potential use of cereal (1 \rightarrow 3,1 \rightarrow 4)- β -D-glucans as functional food ingredients. *J. Cereal Sci.* 42: 1-13 (2005)
- Oh HJ, Lee SR. Physiological function *in vitro* of β -glucan isolated from barley. *Korean J. Food Sci. Technol.* 28: 689-695 (1996)
- Wood PJ. Relationships between solution properties of cereal beta-glucans and physiological effects-a review. *Trends Food Sci. Tech.* 15: 313-320 (2004)
- Newman RK, Lewis SE, Newman CW, Boik RJ, Pamage RT. Hypocholesterolemic effect of barley food on healthy man. *Nutr. Rep. Int.* 39: 749-760 (1989)
- Boruch M. Transformation of potato starch during oxidation with hypochlorite. *Starch* 37: 91-98 (1985)
- Floor M, Kiebom APG, Bekkum HV. Preparation and calcium complexation of oxidized polysaccharides. *Starch* 41: 348-354 (1989)
- Miyazawa T, Shiihashi ES, Okawara M. Substituted N,N-dialkyl-lanilines: Relative ionization energies and proton affinities through determination of ion-molecules reaction equilibrium. *J. Org. Chem.* 50: 1332-1334 (1985)
- Anelli PL, Biffi C, Montanari F, Quici S. Fast and selective oxidation of primary alcohols to aldehydes or to carboxylic acids and of secondary alcohols to ketones mediated by oxoammonium salts under two-phase conditions. *J. Org. Chem.* 52: 2559-2562 (1987)
- De Nooy AEJ, Besemer AC, Van Bekkum. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydr. Res.* 269: 89-96 (1994)
- Chang PS, Cho GB. Oxidation of primary alcohol groups of polysaccharides with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *Korean J. Food Sci. Technol.* 29: 446-451 (1997)
- Chang PS, Robyt JF. Oxidation of the primary alcohol groups of cyclomaltodextrins with 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine oxoammonium ion. *Carbohydr. Lett.* 3: 31-38 (1998)
- Budavari S, O'Neil MJ, Smith A, Heckelman PE. The Merck index. Merck & Co., Inc. Rahway, NJ, USA. pp. 211-212 (1989)
- Descotes G, Queneau Y, Praznik W, Huber A. Carbohydrates as organic raw materials, IV, MUV Universitäts Verlag, Vienna. Austria. pp. 39-45 (1998)
- Bragd PL, Besemer AC, Van Bekkum H. Bromide-free TEMPO-mediated oxidation of primary alcohol groups in starch and methyl α -D-glycopyranoside. *Carbohydr. Res.* 328: 355-363 (2000)
- Lemoine S, Thomazwau C, Joannard D, Trombotto S, Descotes G, Bouchu A, Queneau Y. Sucrose tricarboxylate by sonocatalyzed TEMPO-mediated oxidation. *Carbohydr. Res.* 326: 176-184 (2000)
- Suh DS. Reaction and physicochemical properties of corn starch and cellulose oxidized with TEMPO. PhD thesis, Ewha Womans University, Seoul, Korea (2000)
- Park KO. Effects of temperature on the reaction and the physicochemical properties of corn starch selectively oxidized with TEMPO and NaOCl. MS thesis, Ewha Womans University, Seoul, Korea (2001)
- Kato Y, Matsuo R, Isogai A. Oxidation process of water-soluble starch in TEMPO-mediated system. *Carbohydr. Polym.* 51: 69-75 (2003)