

Effects of Annealing Conditions of Corn Starch Slurry on the Formation of Phosphorylated Cross-linked Resistant Starch

Chun-Ho Bae and Heui-Dong Park[†]

School of Food Science and Biotechnology, Kyungpook National University, Deagu 702-701, Korea

옥수수 전분유의 Annealing 조건이 인산가교 저항 전분의 형성에 미치는 영향

배천호 · 박희동[†]

경북대학교 식품공학부

Abstract

The optimum annealing conditions of corn starch slurry were studied for RS4 type resistant starch production by phosphorylated cross-linking. When a corn starch slurry was cross-linked by using phosphate salts (STMP/STPP mixture) in the presence of 0.9%, 1.2% and 1.5% NaOH/st.ds, a high concentration of NaOH resulted in a rapid increase of the RS contents at the early reaction stage. However, similar RS contents were obtained after 12 h of cross-linking regardless of NaOH concentrations. The annealing treatment was conducted under various conditions such as pH between 2-10, temperature 40-60 °C, time 0-14 h followed by phosphorylated cross-linking. The lower slurry pH was for the annealing treatment, the higher RS contents were obtained after cross-linking. When the slurry annealed for various period of time and temperature, a maximal amount of RS was formed after 2 h of annealing at 50 °C of annealing temperature of the starch slurry (pH 2.0). Therefore, an optimal annealing conditions at pH 2.0 and 50 °C for 2 h were proposed under the cross-linking conditions of sodium sulfate 10%/st.ds, NaOH 1.2%/st.ds and 12 h of the reaction time. The RS contents were linearly increased with the increase of phosphate salt addition. The RS4 prepared under the optimal conditions contained RS 72.3% and its phosphorus content was 0.36%/st.ds, which was below the limit (0.4%/st.ds) of modified starch by Korea Food Additives Code.

Key words : Resistant starch, annealing conditions, phosphorylated cross-linking, RS4

서 론

화학적 변성전분은 오래전부터 식품에 널리 사용되어 왔으며 phosphoryl(1,2), hydroxypropyl(3,4), acetyl(5), citryl(6,7), octenyl succinic(8) 등으로 전분을 변성할 경우 췌장 아밀라아제에 의한 전분의 분해가 저해되는 것이 알려져 있다. 가교전분은 전분입자의 팽윤을 억제시키고 입자를 안정화한 것으로 식품산업에 널리 이용되고 있다. 통상적인 가교전분은 가교화도가 낮아서 전분 소화 효소인 알파 아밀라아제에 저항하는 성질이 거의 없지만 치환도를 높일 경우 전분의 호화를 억제시켜 알파아밀라아제가 전분입자에 작용하는 것을 저해하여 알파아밀라아제에 대한 소화성

이 낮아진다고 알려져 있다(2-9). 가교전분 제조에 사용되는 가교화제는 phosphorus oxychloride, sodium trimetaphosphate, sodium tripoly phosphate, adipic anhydride 등이 있다. 가교전분의 특성은 사용하는 가교화제 및 치환정도에 따라 다르며 이러한 가교전분들의 다양한 제법 및 특성에 관한 여러 논문들이 발표되고 있다(10,11). Kerr 등(12)은 알파아밀라아제의 분해에 내성을 가지는 고도로 가교화된 전분은 전분 슬러리 35% 정도에 pH 10-12정도 그리고 5-15% 정도의 STMP/STPP (sodium trimetaphosphate/sodium tripolyphosphate) 99:1 혼합물을 전분과 반응시킴으로서 얻어진다고 하였다. 또한 Lim 등(13,14)은 전분을 pH 10-11 정도로 조정한 후 인산염 용액을 혼합하고 40°C의 오븐에서 수분 20% 이하로 건조한 후 120-140°C로 가온하여 열처리할 경우 가교반응을 시킬 수 있다고 하였다.

저항전분(resistant starch, 이하 RS)은 식품중의 비전분

[†]Corresponding author. E-mail : hpark@knu.ac.kr
Phone : 82-53-950-5774, Fax : 82-53-950-6772

탄수화물의 분석방법을 개발하는 중에 관찰되었으며(15), EURESTAR (European Flair Concerted Action on Resistant Starch)는 RS를 “건강한 인체의 소장에서 흡수되지 않는 전분 및 전분 분해물의 총체”라고 정의하고 있다(16). RS는 4가지로 나뉘는데 부분적으로 도정된 낱알이나 종자와 같이 물리적으로 소화효소의 접근이 어려운 RS1과 바나나, 감자, 고아밀로오스 옥수수 전분과 같이 B형의 결정성을 가지고 소화효소에 의해 분해되기 어려운 전분입자인 RS2와 그리고 전분노화에 의해 형성된 RS3과 화학적 변성전분도 효소에 대한 저항성을 나타내는 것이 밝혀지면서 RS4로 구분되어 이에 관한 활발한 연구가 진행되고 있다(17,18,41).

인간이 RS를 섭취하게 될 경우 소장에서 흡수되지 못한 RS는 대장으로 이동하여 대장환경에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 특히 단쇄지방산(short chain fatty acid)의 생산이 두드러진 특징이며 대장암의 위험도를 낮추는 부티릭산의 생성이 현저히 증가한다고 알려져 있다(23-31). Sieb 등(32)은 전분을 sodium trimeta phosphate와 sodium tripoly phosphate를 적정비율로 혼합하여 RS4 형태의 인산가교 전분을 제조하고 특성을 비교하였다. 쥐를 이용한 *in vivo* 실험 결과 총 콜레스테롤 함량은 RS4나 RS2, cellulose가 비슷하였지만 성분 중 HDL/LDL의 비율에 있어서는 RS4나 RS2는 cellulose에 비해서 높아지는 경향을 나타내었다. 또한 cecum의 단쇄 지방산 함량이 cellulose 보다 높은 등 RS2나 RS3과 같은 생리기능성 작용을 나타낸다고 하였다.

근래에 한국인의 식생활 패턴이 전통적인 탄수화물 및 섬유질 위주의 식단에서 육류 및 유제품의 섭취가 증가하는 등 서구형태로 변화하고 있다. 질병으로 인한 사망원인 중 전통적인 위암보다 대장암이 10년 전에 비해서 급격히 증가하였다. 이로 인한 사망률이 25%로 타 암에 비해서 현저히 높아지고 있으며 이것은 변화된 식생활과 관련이 있을 것으로 추정된다. 따라서 이러한 질병들을 예방하기 위한 건강식품의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히 생리기능성 전분소재로 미국에서 RS2가 개발된 이래 많은 나라에서 RS2 및 RS3을 활용한 식품이 개발되고 있으나 RS4를 이용한 가공제품의 개발에 관한 연구는 거의 찾아볼 수 없으며 최근 들어 그 제법에 대한 연구가 시작되고 있다. RS4로는 효소, 산에 의한 가수분해로 생성된 전분분해물, 산화전분, 안정화 전분, 가교결합전분 등이 있다(2,32,33). 특히 가교결합전분은 제조방법에 따라 산, 열, 전단에 안정성을 주며 점성을 조절하고 겔 형성을 억제하는 특성을 갖게 된다. RS4는 값이 비싼 고아밀로오스 옥수수 전분을 원료로 한 RS2 및 RS3 형태의 제품에 비해 RS4의 특징은 값이 싼 옥수수 전분을 이용해서 제조할 수 있으며 RS 함량도 비교적 높아서 대장에서의 생리기능성을 기대할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 sodium trimetaphosphate와 sodium

tripoly phosphate를 99:1의 비율로 혼합한 복합인산염을 이용하여 인산화 가교반응에 의한 RS4를 제조할 경우 annealing 효과를 파악하고 최적 반응조건을 설정하여 보다 경제적이고 효율적인 생산조건을 정립하고자 하였다.

재료 및 방법

사용재료

실험에 사용된 옥수수 전분은 (주)삼양제넥스에서 제공받아 사용하였다. RS 함량의 분석을 위하여 AOAC법에 사용되는 total dietary fiber assay kit는 Sigma-Aldrich 사(St Louis, MO, USA)제품을 사용하였으며 kit의 효소는 thermostable-amylase (cat No A9913), protease (cat No P3910)이었다. RS4의 제조를 위해 사용한 sodium trimetaphosphate와 sodium tripolyphosphate는 Sigma-Aldrich 사(St Louis, MO, USA)의 제품을 사용하였다. 별도로 언급되지 않은 시약은 일본 Junsei 사(Junsei Chemicals, Tokyo, Japan)의 EP grade를 사용하였다.

RS4의 최적 annealing 반응조건 정립

RS4를 제조하기 위한 인산화 가교반응의 조건을 다음의 방법으로 고정하였다. 먼저 옥수수 전분 300 g에 물을 가하여 농도 22 보오메 (39.1% ds)의 전분유로 제조하였다. 알칼리 용액에 의한 전분의 호화를 방지하고 반응효율을 향상시키기 위해서 sodium sulfate를 전분 고형분당 10% 첨가하여 용해시킨 후 NaOH를 전분 고형분당 0.9, 1.2, 1.5%/st.ds 되게 1 M NaOH 용액으로 투입하였다. 반응온도는 50°C, 반응시간은 11-24시간까지 설정하였다. 이 실험에 의해서 인산화 가교반응의 기본 조건을 확립한 다음 이 조건을 활용하여 인산화 가교반응 전 annealing 과정을 추가하여 RS 함량 증대 가능성 검토하였다. Annealing 과정은 인산화 가교반응 전 전분유에 3 M 염산용액 혹은 1 M NaOH 용액을 첨가하여 pH를 2, 4, 6, 8, 10으로 각각 조정하고 annealing 온도는 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C로 하였으며 annealing 시간은 2시간 간격으로 20시간까지 반응시켜 RS의 함량을 측정함으로써 annealing 효과를 조사하였다. 다음으로 최적 annealing 조건 및 최적 인산가교 반응조건을 활용하여 STMP (sodium trimetaphosphate)와 STPP (sodium tripolyphosphate)를 99:1로 혼합한 복합인산염(phosphate salt mixture)을 전분 무수물 대비 2%, 4%, 6%, 8%, 10%/st.ds 첨가한 후 15시간 반응하였다. 모든 실험 공히 인산화 가교반응이 끝난 전분유액은 1 M 염산용액으로 pH 5로 중화한 다음 funnel을 사용하여 반응액 4배의 물로 정제한 후 50°C 드라이 오븐에서 수분 15% 이하로 건조하여 시료로 하였다.

총 식이섬유 함량 분석

AOAC (34)방법에 의한 총 식이섬유 함량은 다음과 같이 분석하여 RS 함량으로 나타내었다. 시료 1 g을 정밀히 달아서 250 mL 삼각플라스크에 넣고 0.05 M 인산완충용액(pH 6.0) 50 mL를 넣은 다음 95°C 항온수조에 넣고 마그네틱 바로 서서히 교반하면서 Sigma 사의 식이섬유 측정용 효소 kit 중 내열성 알파아밀라아제(cat No A-3306)를 0.1 mL 가하였다. 이것을 알루미늄 호일로 막은 다음 30분간 반응시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 다시 0.275 N NaOH로 pH를 7.5로 조정하고 효소 kit 중 프로테아제(Cat No P-3910, 50 mg을 1 mL의 인산완충용액에 용해시킨 것) 0.1 mL를 넣고 60°C에서 30분간 반응시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 여기에 0.325 N HCl을 가하여 pH가 4.3이 되도록 조정하고 아밀로글루코시다제(Cat No A-9913) 0.3 mL를 첨가하여 60°C에서 30분간 서서히 교반하면서 반응시켰다. 반응이 완료된 용액을 1 L 비이커에 옮긴 다음 95% 에탄올 600 mL를 60°C로 가온한 후 혼합하고 상온에서 1시간 방치시켰다. 미리 무게를 측정된 여과지를 유리여과기에 걸고 효소 반응액을 여과하여 에탄올에 의해 형성된 침전 회수하였다. 걸러진 침전물은 78% 에탄올 60 mL, 95% 에탄올 40 mL 그리고 아세톤 20 mL를 이용하여 계속 씻어준 다음 여과지는 50°C의 오븐에서 24시간 건조 후 데시케이터에 넣고 2시간 방냉한 후 무게(A)를 측정하였다. 별도로 시료의 단백질 함량(B, 켈달법) 및 회분 함량(C, 회화법)을 측정하고 후 아래의 식으로 효소저항 전분의 함량을 계산하였다.

$$RS \text{ 함량 } (\%) = \frac{A - B - C}{\text{시료의 무게 } (g, ds)}$$

팽윤력

RS의 팽윤력은 Schoch 방법(37)을 수정하여 다음과 같이 측정하였다. 시료 0.5 g ds을 50 mL 원심 분리관에 넣고 증류수 40 mL를 넣어 잘 혼합한 다음 진탕 항온수조에서 95°C 30분간 진탕한 후 5000 rpm에서 15분간 분리하고 상등액을 버린 다음 아래식에 의해 팽윤력을 구하였다.

$$\text{팽윤력} = \frac{\text{흡수된 전분무게}}{\text{건전분무게 } ds}$$

인의 함량

인의 함량은 Smith 등(38)의 방법에 의해서 다음과 같이 분석하였다. 시료의 전처리는 시료 20-25 g에 메틸알코올과 물 7:3 혼합액 200 mL를 가하고 15분 동안 혼합한 다음 감압 여과하였다. 여과기 내의 침전물을 메틸알코올과 물 혼합액으로 세척한 다음 침전물을 현탁시키고 이를 다시 여과 및 세척한 다음 50°C 이하에서 건조하였다. 건조물을 20 mesh 이하로 분쇄 한 다음 100 mmHg 이하의 감압에서

120°C로 5시간 건조하여 건조물의 양(S)을 구하였다. 인의 분석은 상기 검체 처리에 의해 얻은 건조물 10 g을 실리카 재질의 도가니에 넣고 초산아연 용액 10 mL를 골고루 젖도록 가한 다음 열판위에서 조심스럽게 증발건고하고 열을 더 가하여 탄화시켰다. 이를 550°C에서 회화한 다음 물 15 mL를 가하여 적시고 희석한 질산 5 mL로 기벽을 씻어 내린 후 끓을 때까지 가열하고 식힌 다음 200 mL 용량플라스크에 옮기고 도가니를 씻어 이를 용량플라스크에 합한 다음 물을 가하여 200 mL로 정용하였다. 인으로서 1.5 mg 이하를 함유하는 양을 취하여 100 mL 용량 플라스크에 넣고 희석한 질산 10 mL, 바나딘산 암모늄 용액 10 mL 및 폴리브덴산 암모늄 용액 10 mL를 순서대로 가하여 완전히 혼합한 다음 물을 가하여 100 mL로 하고 10분간 방치하였다. 공시험용액을 대조액으로 하여 파장 460 nm 에서 흡광도를 측정하고 다음 인 표준용액 5, 10, 15 mL를 사용하여 동일한 방법으로 작성한 표준곡선에서 인의 양(A, mg/100 mL)을 구한 후 다음 식에 의해 환산하였다.

$$P(\%) = \frac{A \times 200 \times 100}{\text{시료량 } (mg, ds) \times V} \times \frac{S}{W}$$

통계처리

본 실험 결과는 3회 이상 반복 측정된 값의 평균과 표준편차로 나타내었으며 SAS package를 사용하여 분산분석(ANOVA) 및 Duncan의 다중위검증법(Duncan's multiple range test)으로 유의성을 검증하였다.

결과 및 고찰

NaOH 농도 및 가교반응 시간별 RS 함량

Woo와 Whistler 등(240)의 연구 결과에 의하면 복합 인산염에 의한 인산화 가교반응은 알칼리 농도가 높을수록, 반응시간이 길수록, 온도가 높을수록 반응효율이 높아진다. 본 실험결과에서도 1.5%/st.ds의 NaOH 농도 및 반응 20시간에서는 RS 함량이 40%까지 상승되어 유사한 경향을 나타내었다(Fig. 1). 그러나 알칼리 농도가 높아지면 현장 제조 시 알칼리 투입과정에서 전분입자가 호화되어 생산 수율이 낮아지는 단점이 있으므로 NaOH의 농도를 1.2%/st.ds로 설정하였다. 또한 반응시간에 따른 RS 함량 변화의 경우 NaOH 농도 1.2%/st.ds에서는 반응 초기 지속적으로 증가하다가 12시간 이후는 RS 함량이 거의 변화가 없으므로 반응시간은 12시간으로 설정하였다. 반응온도를 50°C로 한 것은 인산염에 의한 가교화 반응은 온도가 높을수록 반응효율이 높아지지만(14,40) 10시간 이상의 장시간 반응으로 인한 전분입자의 부분적인 호화 등의 위험이 있으므로 현장에서 일반적으로 적용하고 있는 50°C로 설정하였다.

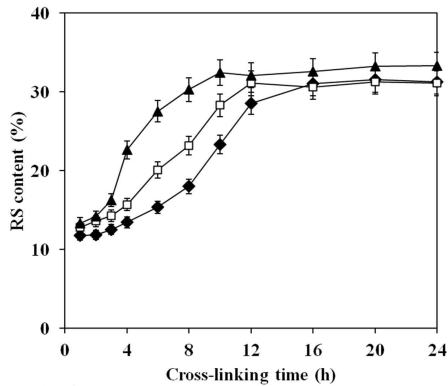


Fig. 1. Effects of NaOH concentration and reaction time for cross-linking on the formation of phosphorylated cross-linked resistant starch.

The cross-linking reaction was carried out at 50°C for 24 h in the presence of 0.9(◆), 1.2(□) or 1.5%/st.ds(▲) NaOH, 10%/st.ds sodium sulfate and 5%/st.ds phosphate salt.

Annealing시 pH 변화에 따른 RS 함량

인산화 가교반응 전 분자배열 구조에 변화를 주는 annealing 과정을 추가하여 RS 함량 증대 가능성 검토하였다. Annealing 조건은 전분유의 pH, 온도, 시간이 주요 인자가 되며 먼저 annealing pH에 따른 영향을 조사하였다. Annealing을 위한 전분유의 pH가 RS의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다양한 pH 범위에서 annealing 및 인산화 가교반응을 한 후 RS 함량을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 전분유의 고유 pH는 4.5 정도로서 annealing 시 산을 첨가하여 전분유의 pH를 낮출수록 RS 함량이 증가하는 것으로 나타났으며 pH가 높아질수록 RS 함량이 감소하는 것으로 나타났다. 본 실험 결과로는 전분유의 pH를 2로 낮출 경우 pH를 인위적으로 낮추지 않은 실험구보다 RS 함량이 약 21% 증대되었으며 pH가 증가할수록 RS의 함량이 낮아져서 pH 2 대비 약 64% 수준이었다(Fig. 2). pH가 낮을수록 RS4의 함량이 높으나 전분유를 pH 2.0 미만으로

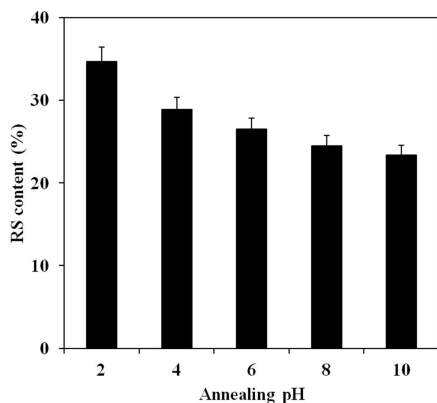


Fig. 2. Effects of annealing pH of the starch slurry on the formation of phosphorylated cross-linked resistant starch.

The starch slurry adjusted to 22°Bé, 50°C and annealed at various pH for 2 h before the cross-linking at 50°C for 12 h in the presence of 1.2%/st.ds NaOH, 10%/st.ds sodium sulfate and 5%/st.ds phosphate salt.

낮추기 위해서는 많은 양의 HCl이 소요되며 이 과정에서 전분입자의 damage가 발생할 수 있고 이후의 가교반응을 위해서 다량의 알칼리가 소요되는 단점이 있어서 현장제조 공정으로는 적합하지 않기 때문에 annealing시 최적 pH는 2로 결정하였다. Annealing 처리로 인해서 전분입자의 분자 구조적으로 재배열이 일어나며 무정형 부분에서의 결정성이 증가할 뿐만 아니라 결정형과 무정형 부분의 결합에 변화가 생기는 것으로 알려져 있다(17-19,21,22). Mun 등(42)은 이러한 변화로 인해 annealing한 전분이 처리하지 않은 전분보다 인산염에 의한 전분 분자내 가교결합이 형성되는데 더 적합한 상태로 변화하는 것으로 추정된다고 하였다. 본 실험에서는 pH가 낮아짐에 따라 RS 함량이 상승되는 것은 분자 구조적으로 재배열이 일어나는 것과 함께 일종의 산처리 효과에 의해서 무정형 부분이 산처리에 의해서 leaching되고 보다 단단한 결정형 부분의 비율이 상승함으로써 높아지는 것으로 추정된다. 이것은 이 등(39)에 의한 약산에서의 annealing에 의한 결과에서도 비슷한 경향을 보였다.

Annealing 온도별 RS 함량

Annealing 과정에서 최적 pH를 설정한 다음 온도 조건을 검토하였다. 전분유를 호화온도 이하의 범위인 40-60°C 사이에서 2시간 annealing 처리를 행하였다. 60°C 이상의 범위는 annealing 시 고온에 의하여 전분이 호화될 경우 탈수, 정제공정 등 상업적인 생산이 불가능하여 제외하였다. RS 함량은 Fig. 3과 같이 50°C에서 35.5%로 가장 높게 나타나았으며 40°C에서의 RS 함량보다 약 26%가 상승되었다. 또한 60°C에서는 50°C에서의 RS 함량보다 약 87% 수준으로 약간 저하되었다. Mun 등(42)에 의하면 옥수수 전분을 40-100°C까지 annealing 처리한 결과 호화온도 이하에서는 온도가 높을수록 RS 수율이 증가하여 60°C에서 최대 수율을 보였으나 전분 호화온도 이상인 70°C 이상의 실험구에서는 오히려 RS의 수율이 감소하였다. 이것은 전분 호화온도 이상인 70°C에서는 전분입자가 팽윤되어 분자간의 가교결

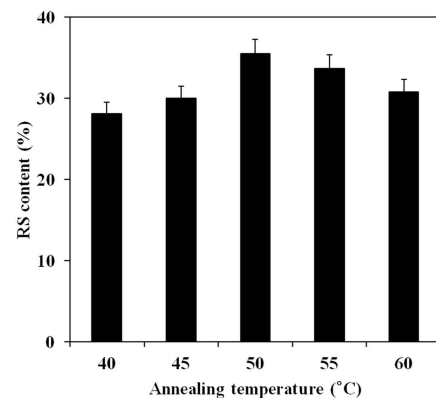


Fig. 3. Effects of annealing temperature of the starch slurry on the formation of phosphorylated cross-linked resistant starch.

합을 방해할 수 있으며 온도가 높아질수록 전분입자 형태가 없어지고 부분적으로 용출된 직선사슬이 서로 결합하기 때문에 가교결합 형성이 억제되었기 때문으로 추정하였다. 본 실험에서는 50°C에서 RS 함량이 최대를 나타내었는데 이것은 전분유의 낮은 pH의 영향 때문인 것으로 추정된다.

Annealing 시간에 따른 RS 함량

Annealing 시간에 따른 RS의 함량 변화는 Fig. 4와 같다. Annealing 처리하지 않은 대조구의 RS는 14.3%인데 비해서 50°C에서 2시간 처리한 구의 RS 함량은 36.3%로 2.5배가 증가되어 annealing의 효과가 현저하게 나타났다. 또한 처리 6시간 이후로는 RS의 함량이 급격히 낮아져서 10시간 이후는 처리 하지 않은 대조구와 비슷한 RS 함량을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이것은 낮은 pH 조건과 50°C의 비교적 고온에서 장시간 있을 경우 전분입자 내부 결정부분에서도 부분적으로 산분해가 일어나며 이것이 RS 형성에 영향을 미쳤을 것으로 추정된다. 보통 annealing 처리 시간을 24시간으로 설정하고 있으나 본 실험 결과 전분유 pH가 2정도로 낮고 50°C의 온도에서는 최적 annealing 조건은 2시간 내외로 추정된다.

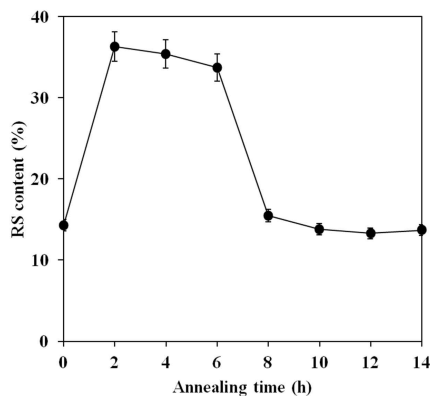


Fig. 4. Effects of annealing time of the starch slurry on the formation of phosphorylated cross-linked resistant starch.

복합인산염 투입량별 RS 함량

최적 annealing 조건 및 최적 인산화 가교반응 조건을 적용하여 복합인산염(phosphate salt mixture)을 전분 무수물대비 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 첨가하고 12시간 반응한 다음 RS 함량과 인의 함량을 조사하였다(Table 1). 인산염 투입량이 증가할수록 RS 함량은 비례적으로 증가하여 10% 첨가구에서는 RS 함량이 71.3%를 나타내었다. 인산염 투입량에 따른 RS 함량이 직선적인 비례 관계를 나타내는 이유는 NaOH 1.2%/st.ds 농도의 경우 인산염 투입량 10%/st.ds까지는 가교반응 속도를 유지시킬 만 한 충분한 알칼리 농도인 것으로 사료된다. 식품용 변성전분의 인 함량은 현행 한국식품첨가물 공전 및 미국 FDA 규정상 전분 무수물 대비 0.4% 이하로 규정되어 있으며 본 연구결과에 의한

최적반응 조건으로 복합인산염 10%/st.ds까지 첨가하여 제조한 결과 인의 함량은 최대 0.36%로 식품용으로 사용이 가능하였다. 또한 RS 함량별 팽윤력은 4-16까지 다양하게 나타나서 복합인산염 투입량을 조절하여 용도별로 적합한 RS 함량 및 팽윤도를 가진 RS4를 제조할 수 있으며 이를 활용한 새로운 기능성 식품의 개발이 기대된다.

Table 1. Effects of phosphate concentration on the RS and phosphorus contents and swelling power of the phosphorylated cross-linked resistant starch

Phosphate salt (%/st.ds)	RS content (%) by AOAC method	Phosphorus content (%)	Swelling power (%)
0	1.5	0.01	15.8
2	13.4	0.11	9.9
4	29.8	0.17	5.1
6	43.5	0.24	4.3
8	59.4	0.32	4.1
10	71.3	0.36	3.7

The starch slurry adjusted to 22°Bé, 50°C and annealed at pH 2, 50°C for 2 h followed by the cross-linking under the conditions of 50°C for 12 h in the presence of 1.2%/st.ds NaOH, 10%/st.ds sodium sulfate and various phosphate salt concentrations.

요약

옥수수 전분의 인산화 가교반응에 의한 RS4 제조 시 최적 annealing 조건을 검토하였다. 전분유에 NaOH를 0.9%, 1.2%, 1.5%/st.ds의 농도가 되게 첨가하고 복합인산염(STMP/STPP 혼합)을 이용하여 인산화 가교반응 할 경우 NaOH 농도가 높을수록 반응 초기에 RS 함량이 빠르게 증가되었으나 NaOH 농도에 상관없이 반응 12시간 후에는 비슷한 RS 함량을 나타내었다. 전분유의 Annealing 처리는 인산화 가교반응 전에 실시하였다. 전분유를 pH 2-10, 온도 40-60°C, 0-14시간으로 처리한 후 인산화 가교반응을 하였다. Annealing 처리시 pH가 낮을수록 RS 함량이 높아지는 결과를 보였으며 pH 2에서 annealing 온도 50°C, 2시간 annealing에서 최고의 RS 함량을 나타내었다. 따라서 최적 인산화 가교반응 조건은 먼저 pH 2.0, 50°C에서 2시간 annealing 처리를 한 후 황산나트륨 농도 10%/st.ds, NaOH 농도 1.2%/st.ds 조건에서 12시간 인산화 가교반응을 행하는 것으로 생각된다. RS 함량은 인산염 투입량이 증가함에 따라 직선적으로 증가하였다. 본 연구결과에 의한 최적조건을 활용하여 복합인산염 10%/st.ds의 농도로 RS4를 제조한 결과 RS 함량은 72.3%였으며 인의 함량은 0.36%/st.ds로 한국 식품첨가물 공전에 적합하여 식품용 소재로 활용이 가능할 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. Janzen GH (1969) Digestibility of starches and phosphatized starches by means of pancreatin. *Starch*, 38, 234-237
2. Shin M (2004) Development and applications of resistant starch. *Food Ind Nutr*, 9, 1-9
3. Leegwater DC, Luten JB (1971) A study on the in vitro digestibility of hydroxy propyl starches by pancreatin. *Starch*, 23, 430-432
4. Conway RL, Hood LF (1976) Pancreatic amylase hydrolysis products of modified and unmodified tapioca starches. *Starch*, 28, 341-343
5. Wootton M, Chaudry MA (1979) Enzymatic digestibility of modified starch. *Starch*, 31, 224-228
6. Wepner B, Berghoper E, Miesenberger E, Tiefenbacher K, Ng P (1999) Citrate starch : application as resistant in different food system. *Starch*, 51, S354-361,
7. Xie XJ, Liu Q (2004) Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches. *Starch*, 56, 364-370
8. Heacock PM, Hertzler SR, Wolf B (2004) The glycemic insulinemic and breath hydrogen response in human to a food starch esterified by 1-octenyl succinic anhydride. *Nutr Res*, 24, 581-592
9. Colonna P, Leloup V, Buleon A (1992) Limiting factors in starch hydrolysis. *Am J Clin Nutr*, 46 (Suppl 2), S517-S532
10. Wurtzburg OB, Vogel WF (1984) Modified starch-safety and regulatory aspects. *Gums and Stabilizers for the Food Industry*, p 406-415
11. Ostergard K, Bjork I, Gunnarsson A (1988) A study of native and chemically modified potato starch. I. Analysis and enzyme availability in vitro. *Starch*, 40, 58-66
12. Kerr RW, Cleavland FC (1959) Orthophosphate esters of starches. *US Patent*, 2, 884, 413
13. Lim S, Seib PA (1993) Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphate. *Cereal Chem*, 70, 137-144
14. Solarlek DB (1986) *Modified Starches: Properties and Uses*. CRC Press, Boca Raton, FL, p 97-112
15. Englyst HN, Wiggins HS, Cummings JH (1982) Determination of the non-starch polysaccharide in plant foods by gas-chromatography of constituent sugars as alditol acetates. *Analyst*, 107, 307-319
16. Delcour JA, Eerlingen RC (1996) Analytical implications of the classification of resistant starch as dietary fiber. *J Am Assoc Cereal Chem*, 41, 85-86.
17. Gough BM, Pybus JN (1971) Effect on the gelatinization temperature of wheat starch granules of prolonged treatment with water at 50°C. *Starch*, 23, 210-212
18. Kruger BR, Knutson CA, Inglett GE, Walker CE (1987) A differential scanning calorimetry study on the effect of annealing on gelatinization behavior of corn starch. *J Food Sci*, 52, 715-718
19. Kruger BR, Walker CE, Knutson CA, Inglett GE, (1987) Differential scanning calorimetry of raw and annealed starch isolated from normal and mutant maize genotypes. *Cereal Chem*, 64, 187-190
20. McCleary BV, Rossiter P (2004) Measurement of novel dietary fiber. *J AOAC International*, 87, 707-717
21. Knutson CA (1990) Annealing of maize starches at elevated temperatures. *Cereal Chem*, 67, 376-384
22. Larsson I, Eliasson AC (1991) Annealing of starch at an intermediate water content. *Starch*, 43, 227-231
23. Birkett A, Muir J, Phillips J, Jones G, O'Dea K (1996) Resistant starch lowers fecal concentration of ammonia and phenol in humans. *Am J Clin Nutr*, 63, 766-772
24. Lin HC, Visek WJ (1991) Large intestine, pH and ammonia in rats : dietary fat and protein interactions. *J Nutr*, 121, 832-843
25. Bingham SA (1988) Meat, starch and non starch polysaccharide and large bowel cancer. *Am J Clin Nutr*, 48, 762-767
26. Muir JG, Birkett A, Brown I, Jones G, O'Dea, K (1995) Food processing and maize variety affects amounts of starch escaping digestion in the small intestine. *Am J Clin Nutr*, 61, 82-89
27. Cummings JH, Edwards C, Gee JM, Nagengast F, Mather JC (1995) Physiological effects of resistant starch in the large bowel. Final report of European FLAIR concerted action on resistant starch
28. Mathers JC (1991) Digestion of non-starch polysaccharides by non-ruminant omnivores. *Proc Nutr Soc*, 50, 161-172
29. Ranhotra GS, Gelroth JA, Glaser BK (1996) Energy value of resistant starch. *J Food Sci*, 61, 453-455
30. Ranhotra GS, Gelroth JA, Glaser BK (1996) Effect of resistant starch on blood and liver lipids in hamster. *Cereal Chem*, 73, 176-178
31. Faisant N, Champ M, Colonna P, Buleon A, Molis C, Langkilde AM, Schweizer Y, Flourie B, Galmiche JP (1993) Structural feature of resistant starch at the end of the human small intestine. *Eur J Clin Nutr*, 47, 285-296

32. Seib PA, Woo KS (1999) Food grade starch resistant to amylase and method of preparing the same. US Patent 5, 855, 946
33. AOAC (1995) American Association of Cereal Chemists AOAC official method 991.43, St Paul MN
34. AOAC (1985) American Association of Official Analytical Chemical Change in method : Total dietary fiber in foods, enzyme gravimetric method, First action. J Assoc Anal Chem, 68, 399
35. Prosky L, Asp NG, Schweizer TF, DeVries JW, Furda I (1988) Determination of insoluble, soluble and total dietary fiber in food and food products; interlaboratory study. J Assoc Off Anal Chem, 71(5), 1017-1023
36. Mun SH (2001) Development of various resistant starches from maize starch. ph. D thesis, Chonnam National University
37. Schoch TJ (1964) Method in carbohydrate chemistry IV, Academic Press, New York, USA, p 106-108
38. Smith RJ, Caruso J (1964) Determination of phosphorus. Method Carbohydr Chem, 4, 42-46
39. Lee S.K, Mun SH, Shin MS (1997) Enzyme resistant starch formation from mild acid-treated maize starches. Korean J Food Sci Technol, 29, 1309-1315
40. Whistler R, Paschall E (1965) Starch: chemistry and Technology Vol. II. Academic press Inc, USA, p 361-364
41. Eeringen RC, Deceuninck M, Delcour JA (1993) Enzyme-resistant starch II. Influence of amylose chain length on resistant starch formation. Cereal Chem, 70, 345-350
42. Mun SH, Shim MS (2002) The Effects of annealing on resistant starch contents of cross-linked maize starches. Korean J Food Sci Technol, 34, 431-436

(접수 2012년 2월 6일 수정 2012년 2월 28일 채택 2012년 4월 6일)