

## Starch Citrate의 저항전분 함량과 페이스팅 특성에 대한 반응압출성형조건의 영향

김승현 · 김현석<sup>1\*</sup>

식품의약품안전처 식품위해평가부 잔류물질과, <sup>1</sup>국립안동대학교 식품생명공학과

### Impact of Reactive Extrusion Parameters on the Resistant Contents and Pasting Properties of Starch Citrates

Seung-Hyun Kim and Hyun-Seok Kim<sup>1\*</sup>

Food Safety Evaluation Department, Pesticide & Veterinary Drug Residues Division, Ministry of Food and Drug Safety  
<sup>1</sup>Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University

#### Abstract

This study investigated the effects of reactive extrusion conditions on resistant starch contents and pasting viscosity profiles of starch citrates prepared at 10% and 40% (dry starch weight basis, s.b) citric acid (CA) using a convection oven (CVO) and twin-screw extruder (TWE). A TWE without a die was used as a reactor for reactive extrusion (REX). REX parameters were temperatures (130-190°C), screw speeds (10-50 rpm), and passage numbers (1-7 times). The FT-IR spectra of starch citrates prepared by CVO and TWE revealed the presence of carbonyl groups of ester compounds. In starch citrates by TWE, the resistant starch (RS) contents increased with increasing temperatures, decreasing screw speeds, and increasing passage numbers. Maximum RS contents were 48.4% and 93.3% for starch citrates at 10% (190°C, 10 rpm, five passages) and 40% (170°C, 10 rpm, five passages) CA, respectively. Starch citrates prepared at 10% CA by TWE developed significant levels of pasting viscosities, except for those at 170°C and 190°C. At 40% CA, however, pasting viscosity was significantly developed for only starch citrate (150°C, 50 rpm, five passages) with 58.0% RS. Overall, REX would be a potential way of preparing starch citrate upon considering RS contents, as well as minimal losses of its physical properties.

**Key words:** normal corn starch, starch citrate, reactive extrusion, resistant starch, pasting viscosity properties

## 서 론

저항전분(resistant starch; RS)은 건강한 사람의 소장 안에서 소화되지 않는 전분 및 부분적으로 가수분해된 전분으로서 정의된다(Higgins, 2004). 저항전분은 식이섬유와 프리바이오틱스(prebiotics)처럼 포만감을 주고 대장건강을 향상시키고, 체중의 감소 및 유지에 도움을 줄 뿐만 아니라, 혈당반응조절 및 혈중지질조성을 개선시키는 것으로 알려져 있다(Higgins, 2004; Sharma et al., 2008; Lee et al., 2012). 그래서 저항전분은 대사성 질환을 억제하고 건강을 증진시키는 생리학적으로 유용한 식품원료로 인식되고 있다. 저항전분은 4가지 형태로 분류할 수 있으나, 저

항전분의 정의에 따르면 4형 저항전분(RS4)인 화학적 변성 전분들 중 인산화 가교전분(phosphorylated cross-linked starch)이 소화효소에 의한 저항전분의 가수분해 지연 및 난소화성 측면에서 가장 효과적인 것으로 알려져 있다(Englyst et al., 1992). 총 식이섬유 정량법(AOAC, 2000)에 의한 인산화 가교전분의 저항전분 함량은 범규 내에서 인(phosphorus) 함량이 증가하면서 증가하였다(Woo & Seib, 2002). 그러나 이를 과도한 물에 분산시켜 열처리한 후 Englyst et al. (1992)에 의해 고안된 pancreatic  $\alpha$ -amylase를 이용한 *in vitro* 소화도 시험법으로 분석하였을 때는 낮은 수준의 저항전분 함량을 나타내었다(Woo & Seib, 2002; Hwang et al., 2009). 인산화 가교전분이 포함된 고지방식이를 쥐에 급여하였을 때 고지방식이 만을 급여한 쥐에 비해 체중감소와 혈중지질조성의 개선 효과를 나타내었다(Koo et al., 2010; Lee et al., 2012). 따라서 분석법에 따른 인산화 가교전분의 저항전분 함량에 대한 논란에도 불구하고 이는 저항전분 소재로서 받아들여지고 있다.

한편 화학적으로 합성되는 변성전분의 안전성에 대한 소

\*Corresponding author: Hyun-Seok Kim, Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro, Andong, Gyeongsangbuk-do 760-749, Korea  
Tel: +82-54-820-5846; Fax: +82-54-820-6264  
E-mail: khstone@andong.ac.kr  
Received April 28, 2015; revised May 19, 2015; accepted May 20, 2015

비자들의 우려가 증가하는 실정이며(Kim & BeMiller, 2012), 생리활성효능을 기대하기 위해 규제한도까지 변성처리된 인산화 가교전분은 천연전분에 비해 팽윤력 적고 페이스팅 점도가 발달하지 않는 등 제한된 가공적성을 나타낸다(Woo & Seib, 2009; Lee et al., 2012). 그래서 인산화 가교화 전분들을 대체할 수 있고, 이의 잠재적인 문제점들을 개선하며, 높은 저항전분을 보유한 starch citrate가 개발되었다(Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006). Starch citrate는 수분함량 10% 이하의 전분과 구연산 혼합물을 120°C 이상의 온도에서 가열할 때 구연산은 탈수반응을 통해 무수구연산(citric anhydride)으로 전환되고 이는 전분의 hydroxyl 작용기와 추가적인 탈수반응에 의해 ester 화합물을 형성한다. 추가적인 가열처리를 통해 starch monocitrate는 인접하는 전분분자와 다시 ester 화합물을 형성함으로써 전분 분자들을 가교화한다(Xie & Liu, 2004). 이와 같은 전분과 구연산 사이의 다중 에스테르화 반응(multiple esterification)을 위해 주로 컨벡션 오븐을 반응기로 하여 합성된다(Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006; Ma et al., 2008). 약 93%의 저항전분을 함유한 starch citrate가 보고되었지만, 반응온도와 반응시간이 증가할수록 갈변현상이 진행되며, 팽윤력이 급격히 감소하고, 페이스팅 점도가 발달하지 않는 등 인산화 가교전분과 유사한 제한된 가공적성을 나타낸다(Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006). 최근에는 압출성형공법(Ryu et al., 2006; Wang et al., 2007)과 마이크로웨이브 조사(Jyothi et al., 2007)를 이용하여 starch citrate를 합성하는 방법들이 보고되었다. 이러한 방법들은 천연전분에 비해 가공적성은 개선시킬 수 있었으나 2-18%의 저항전분 함량을 나타내어 저항전분 형성을 위해서는 적절치 못하였다(Ryu et al., 2006; Jyothi et al., 2007; Wang et al., 2007). 따라서 본 연구는 쌍축압출성형기를 반응기로 사용하여 starch citrate의 저항전분 함량에 대한 반응압출성형 공정요인의 영향을 조사하였으며, 형성된 starch citrate들의 페이스팅 점도 특성의 평가를 통해 고 함량의 저항전분을 함유하면서 가공적성이 개선된 starch citrate를 개발하였다.

## 재료 및 방법

### 재료

옥수수전분(수분 11.5%, 아밀로오스 26.5%)은 삼양제넥스(Seoul, Korea)로부터 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 무수구연산과 저항전분함량분석 kit (total resistant starch assay kit)는 덕산화학(Ansan, Gyeonggi, Korea)과 Megazyme (Wicklow, Ireland)에서 각각 구입하였다. 이외에 시료 제조와 분석에 사용한 시약들은 ACS 등급 이상의 것을 사용하였다.

### 반응 혼합물 제조

무수구연산은 탈이온수에 용해시키고 10 N NaOH를 가하여 pH 3.5로 조정하였다. 무수구연산의 농도는 전분의 건조중량 대비 10%와 40%가 되도록 하였다. 구연산 용액 1 kg과 전분 1 kg (dry basis, d.b)은 반죽기(Hobart Co., Troy, OH, USA)를 이용하여 상온에서 20분간 혼합한 후 스테인리스강 쟁반으로 옮기고 50°C의 강제순환 열풍건조기(OF-G, Jeio Tech Co., Ltd., Daejeon, Korea)에서 수분함량 7.5% 이하로 건조하였다. 건조된 전분-구연산 혼합물은 가정용 믹서기(HMF-3450S, Hanil Electric, Incheon, Korea)를 이용하여 분쇄하고 50 mesh 표준체망(No. 500, Chunggye, Seoul, Korea)을 통과시켜 전분과 구연산 사이의 에스테르화 반응을 위한 반응혼합물을 제조하였다.

### Starch citrate의 제조

제조된 반응혼합물의 반응압출성형은 성형노즐(die)이 제거된 쌍축압출성형기(Incheon Machinery Co., Incheon, Korea)를 이용하여 수행하였다. 쌍축압출성형기의 스크류의 직경은 3 cm이고 스크류의 길이와 직경비(L/D ratio)는 25:1이었다. 시료의 주입구로부터 배출구 사이의 배럴온도(반응온도)는 전열기와 냉각수 순환장치를 사용하여 일정하게 유지되었으며 반응혼합물은 50 g/min의 속도로 쌍축압출성형기에 투입하였다. 반응온도(130-190°C), 스크류 회전속도(10-50 rpm)와 반응혼합물의 쌍축압출성형기 통과회수(1-7 pass)를 반응압출성형 공정변수로 하여 starch citrate를 제조하였다. 대조군은 반응혼합물을 150°C의 컨벡션오븐(FO-600M, Jeio Tech Co., Ltd., Daejeon, Korea)에서 1시간 동안 반응시켜 제조하였다. 제조된 starch citrate들은 상온(~24°C)으로 냉각한 후 과량의 50% 에탄올 수용액을 가하여 10분간 교반한 후 감압여과하고 여과지 위의 전분 케이크는 과량의 50% 에탄올 수용액에 다시 분산시켰다. 이 세척조작은 총 3회 반복하였으며 마지막 세척과정에서 회수한 전분 케이크는 무수에탄올에 분산시켜 10분간 교반하고 감압여과한 후 45°C에서 24시간 동안 건조하여 분석 시료로 하였다.

### 물치환도

무수에탄올 150 mL는 5 N HCl 15 mL와 혼합하여 에탄올-HCl 혼합용액을 제조하였다. Starch citrate에 이온결합된 나트륨염을 제거하기 위해 starch citrate (2 g, d.b)는 에탄올-HCl 혼합용액(50 mL)에 분산시켜 30분간 상온에서 교반한 후 유리필터 부크너 깔때기(FN1160-011G/G4, Joylab, Seoul, Korea) 위에서 감압여과하여 전분시료를 회수하였다. 회수된 전분시료는 80% 에탄올 수용액(100 mL)을 가하여 10분간 상온에서 교반하고 감압여과하였다. 이러한 세척과정은 여액의 pH가 7-7.5가 될 때까지 반복하였다(총 500 mL의 80% 에탄올 수용액이 사용되었다). 마지막

세척과정에서 회수된 전분시료는 무수에탄올(50 mL)에 분산시켜 상온에서 10분간 교반하고 감압여과하여 45°C에서 건조하여 물치환도 측정을 위한 시료로 하였다. 동일한 절차를 거친 생전분을 공시험을 위한 시료로 하였다(Liu et al., 2012). 제조된 분석시료(1 g, d.b)는 250 mL 삼각플라스틱에서 75% 에탄올 수용액(30 mL)과 혼합하여 50°C에서 30분 동안 진탕하고 상온으로 냉각한 후 0.5 N NaOH (10 mL)을 가하여 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 24시간 후 페놀프탈레인용액을 3방울 가하고 0.1 N HCl 표준용액(F=1.002, Duksan Co., Ansan, Gyeonggi, Korea)을 이용하여 역적정(back-titration)하고 2시간 동안 상온에서 방치한 후 추가로 적정하였다. 2차에 걸쳐 소비된 0.1 N HCl의 양으로부터 starch citrate에서 유리된 구연산 함량을 결정하였다. Starch citrate의 무수포도당에 대한 구연산의 몰수의 비율로 starch citrate의 물치환도(molar degree of substitution)를 계산하였다(Ma et al., 2008).

#### 푸리에 변환 적외선 분광광도스펙트럼(FT-IR) 분석

생전분과 starch citrate의 FT-IR 스펙트럼은 Spectrum One System (Perkin-Elmer, Waltham, MA, USA)을 이용하여 조사하였다. 브롬화칼륨(FT-IR grade, >99%; Sigma-Aldrich Co., St. Louis, MO, USA)과 전분 시료를 9:1의 중량비율로 혼합하고 타정하여 FT-IR 분석용 펠릿을 제조하였다. FT-IR 스펙트럼은 400-4,000  $\text{cm}^{-1}$ 의 파장범위에서 4  $\text{cm}^{-1}$ 의 해상도로 분석하였다.

#### 저항전분 함량

생전분과 starch citrate의 저항전분 함량은 AACC법 (approved method 32-40)에 따라 저항전분함량분석 kit (total resistant starch assay kit, Megazyme Int., Wicklow, Ireland)를 이용하여 분석하였다(AACC, 2000).

#### 페이스팅 특성

생전분과 starch citrate의 페이스팅 특성은 신속점도분석기(RVA-4D, Newport Scientific, NSW, Australia)를 이용하여 조사하였다. 전분시료(2.24-3.36 g, d.b)을 알루미늄 용기에 직접 칭량하고 총 28 g이 되도록 탈이온수를 가한 후 spatula와 플라스틱 회전축을 이용하여 전분시료를 완전하게 분산시켜 분석시료(고형분 함량 8.0-12.0%, w/w)를 제조하였다. 신속점도분석기는 2분간 50°C로 유지하고 95°C까지 4분에 걸쳐 가열하여 95°C에서 2분간 유지시킨 후 50°C까지 4분에 걸쳐 냉각하고 50°C에서 2분간 유지시켜 페이스팅 점도 프로파일을 얻었다. 플라스틱 회전축은 신속점도분석기가 조작되는 동안 160 rpm으로 일정하게 회전시켰다.

#### 전계 방출 전자 현미경

전분시료는 양면탄소테이프를 이용하여 알루미늄 stub에

고정시키고 20 nm 두께로 gold:palladium (60:40)을 증착시킨 후 전계방출전자현미경(JSM-6700F, Jeol Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 가속전압 5 kV에서 600배의 배율로 관찰하였다.

#### 통계분석

모든 반응압출성형과 분석은 최소 3회 이상 반복하였고, 측정된 특성치들은 one-way ANOVA 분석을 수행하여 평균±표준편차로 나타내었다. 평균값들 사이의 통계적 유의성은 95% 신뢰수준에서 최소유의차검정(least significance difference; LSD)을 통해 분석하였다. 모든 통계적 계산과 분석은 SAS 프로그램(version 9.1 for Windows, SAS Institute, Cary, NC, USA)에 의해 수행되었다.

## 결과 및 고찰

#### FT-IR 스펙트럼

반응기로서 쌍축압출성형기를 이용하여 starch citrate를 합성하였을 때 전분분자들과 구연산 사이의 ester 결합 형성여부를 확인하기 위해 전분-구연산 반응혼합물은 배럴 반응온도 150°C, 스크류 속도 50 rpm의 쌍축압출성형기를 5회 통과시켜 starch citrate (TWE)을 제조하고 FT-IR 스펙트럼을 조사하였다(Fig. 1). 대조군으로는 동일한 반응혼합물을 150°C의 컨베이션 오븐에서 1시간 동안 처리하여 제조한 starch citrate (CVO)를 사용하였다. 생전분은 전형적인 전분의 FT-IR 스펙트럼들을 나타내었다(Fig. 1, NST) (Xie

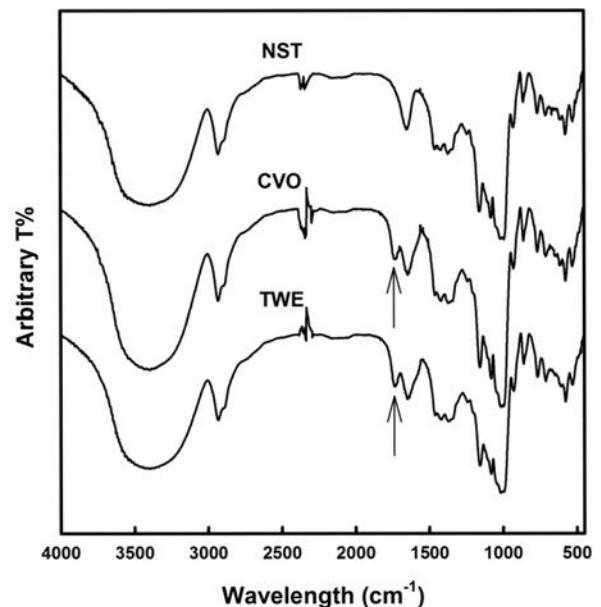


Fig. 1. FT-IR spectra of native starch (NST) and starch citrates (CVO & TWE). CVO indicates starch citrate treated at 150°C for 1 h in a convection oven. TWE indicates starch citrate treated with a twin-screw extruder operated at 150°C, 50 rpm, and 5 passes.

et al., 2006; Ma et al., 2008). 반면에 컨백션 오븐(Fig. 1, CVO)과 쌍축압출성형기(Fig. 1, TWE)를 이용하여 제조한 starch citrate들은 ester 결합의 carbonyl 작용기에 의한 stretching vibration으로부터 형성되는  $1720-1,750\text{ cm}^{-1}$ 의 새로운 피크가 형성되었다(Fig. 1, arrow) (Xie et al., 2006; Ma et al., 2008). 따라서 쌍축압출성형기를 반응기로 사용하는 경우에도 전분분자와 구연산 사이의 에스터화반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.

#### 반응압출성형에 의한 starch citrate의 저항전분 함량

반응압출성형공정의 운전조건에 따른 starch citrate의 저항전분 함량 변화를 조사하였다(Fig. 2). 대조군으로써 10%와 40% 구연산의 반응혼합물을  $150^\circ\text{C}$ 의 컨백션 오븐에서 1시간 동안 처리하여 제조한 starch citrate로 하였다. Xie & Liu (2004)와 Xie et al. (2006)는 최대 저항전분 함량을 얻기 위해 40% 구연산 농도의 반응혼합물을  $140-150^\circ\text{C}$ 의 컨백션 오븐에서 7시간 동안 반응시켜 starch citrate를 제조하였다. 본 연구에서는 대조군의 반응시간을 1시간으로 하였는데, 이는 반응압출성형에 의한 starch citrate의 제조 시 스크류 회전속도 10 rpm에서 운전되는 쌍축압출성형기로 반응혼합물을 7회 통과시킬 때(반응혼합물이 쌍축압출성형기 내에 가장 오랫동안 체류하는 경우) 54-56분이 소요되었다. 따라서 반응압출성형에 의한 starch citrate의 반응시간과 대조군의 반응시간을 유사하게 하기 위해 1시간으로 하였다. 10%와 40% 구연산 농도에서 컨백션 오븐을 이용하여 제조한 starch citrate의 저항전분 함량은 각각 29.3%와 79.5%이었다.

반응온도  $150^\circ\text{C}$ 와 쌍축압출성형기 통과횟수 5회로 할 때, 스크류 회전속도(10-50 rpm)에 대한 starch citrate의 저항전분 함량 변화를 조사하였다(Fig. 2A). 10% 구연산 농도에서 제조된 starch citrate의 저항전분 함량은 스크류 회전속도가 빨라질수록 32.1%에서 19.4%로 감소하였다. 40% 구연산 농도에서는 스크류 회전속도가 10 rpm에서 30 rpm으로 빨라지면서 저항전분 함량이 90.0%에서 58.2%로 감소하였으나 50 rpm에서는 58.0%로 30 rpm의 경우와 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 또한 스크류 회전속도 10 rpm에서 starch citrate를 합성하였을 때 모든 구연산 농도에서 대조군의 저항전분 함량을 초과하였다. Wing (1996)은 전분과 구연산 사이의 반응효율은 반응시간이 증가할수록 증가한다고 보고하였다. Xie & Liu (2004)는 반응시간이 7시간까지 증가할수록 starch citrate의 저항전분 함량은 증가한다고 보고하였다. 따라서 스크류 회전속도가 빨라지면서 starch citrate의 저항전분 함량이 감소하는 일반적인 경향은 반응혼합물이 쌍축압출성형기 내에 체류하는 시간(반응시간)이 짧기 때문으로 판단된다.

반응온도  $150^\circ\text{C}$ 와 스크류 회전속도 10 rpm에서 반응혼합물의 쌍축압출성형기 통과횟수에 대한 starch citrate의

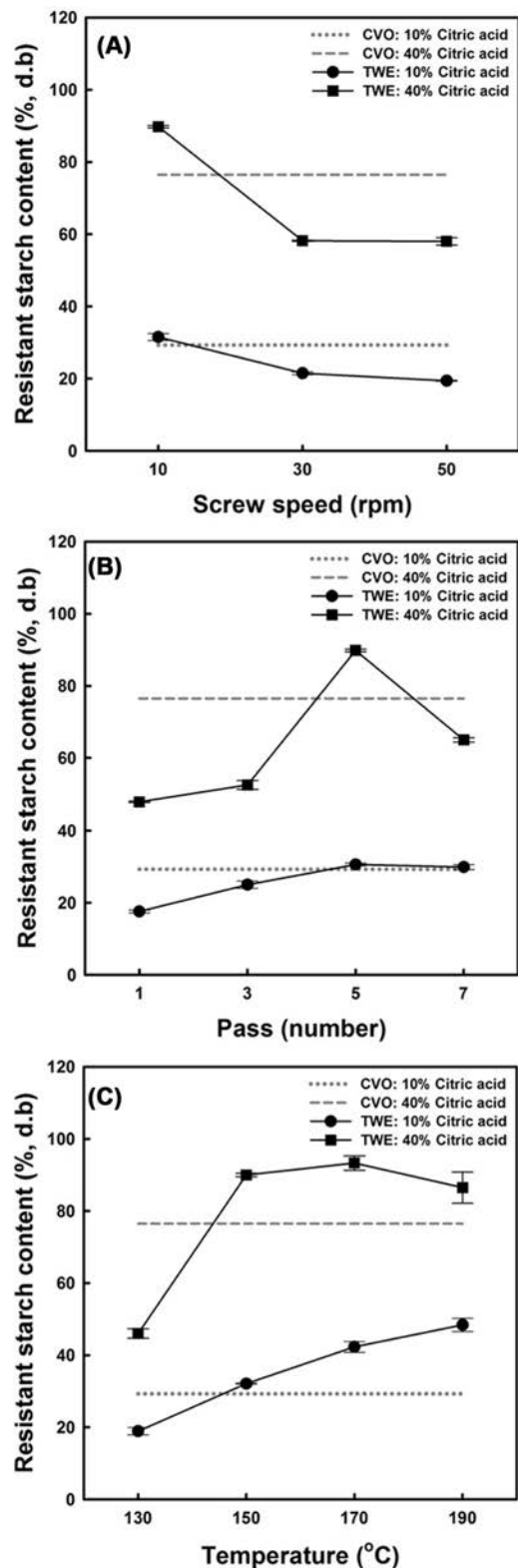


Fig. 2. Effects of screw speed (A), passage (B), and temperature (C) on resistant starch contents of starch citrates prepared with different concentrations (10 and 40%) of anhydrous citric acid using a convection oven (CVO) and twin-screw extruder (TWE). Except for the mentioned parameter, other conditions were identical: (A)  $150^\circ\text{C}$ , and 5 passes, (B)  $150^\circ\text{C}$ , and 10 rpm, and (C) 10 rpm and 5 passes.

저항전분 함량 변화를 조사하였다(Fig. 2B). 10% 구연산 농도의 반응혼합물은 통과횟수가 5회까지 starch citrate의 저항전분 함량은 지속적으로 증가하여 30.6%에 도달하였으며 7회 통과한 경우와는 저항전분 함량(29.9%)이 유의적으로 다르지 않았다(Fig. 2B). 반면에 40% 구연산 농도의 반응혼합물은 통과횟수가 3회에서 5회로 증가하면서 저항전분 함량은 급격히 증가하여 90.0%에 도달하였고 7회까지 통과시켰을 때는 65.0%로 감소하였다(Fig. 2B). Xie & Liu (2004)는 반응시간 7시간까지 치환도(degree of substitution)와 저항전분 함량이 지속적으로 증가하였지만 반응시간을 9시간까지 연장하였을 때 전분분자에 치환된 구연산의 해리현상에 의해 치환도와 저항전분 함량이 감소하였다고 보고하였다. 유사하게 40% 구연산 농도의 반응혼합물을 7회까지 통과시킬 때 쌍축압출성형기의 체류시간의 연장은 스크류들의 맞물림 현상에 의해 전분입자들이 손상되어 세척과정에서 치환된 전분분자들의 부분적인 손실 때문으로 생각된다. 따라서 쌍축압출성형기를 반응기로 활용하여 starch citrate를 합성할 때 반응혼합물을 5회까지 통과시키는 것이 저항전분 함량을 최대로 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

스크류 회전속도 10 rpm과 쌍축압출성형기 통과횟수 5회로 할 때, starch citrate의 저항전분 함량에 대한 배럴(반응) 온도의 영향을 조사하였다(Fig. 2C). 10% 구연산 농도의 반응혼합물에 있어서 130°C에서 190°C로 반응온도의 상승과 함께 starch citrate의 저항전분 함량은 18.9%에서 48.4%까지 지속적으로 상승하였다. 그러나 40% 구연산 농도의 반응혼합물에 있어서는 130°C에서 150°C로 상승하면서 저항전분 함량은 46.0%에서 90.0%로 급격히 상승하였으며 170-190°C에서는 150°C에서의 저항전분 함량과 유의적인 차이를 보이지 않았다. 이는 Wing (1996)과 Xie & Liu (2004) 들은 본 연구결과와 유사한 현상을 보고하였다. 따라서 배럴온도 150°C와 스크류 회전속도 10 rpm의 쌍축압출성형기로 반응혼합물을 5회 통과시키는 것이 가장 높은 함량의 저항전분을 함유한 starch citrate를 빠른 시간 내(starch citrate 1 kg 제조 시 약 45-46분 소요)에 제조할 수 있었다.

### Starch citrate의 페이스팅 점도 프로파일

반응압출성형조건들에 의해 형성된 starch citrate들의 페이스팅 점도 프로파일들은 고휘분 함량 8.0% (w/w)에서 신속점도분석기를 이용하여 조사하였다(Fig. 3). 구연산 농도와 관계없이 컨택션 오븐에서 합성된 starch citrate들은 신속점도분석기에 의해 페이스팅 점도가 발달하지 않았다(Fig. 3 dotted line). 이와 동일한 결과를 보고한 Xie & Liu (2004)와 Ma et al. (2008)에 의하면 구연산이 전분분자들 사이에서 다중 에스테르화 반응을 통해 형성된 구연산과 전분분자들 사이의 가교화 결합은 전분입자의 구조적 안정성을 향상시켜 starch citrate들의 용해도와 팽윤력이

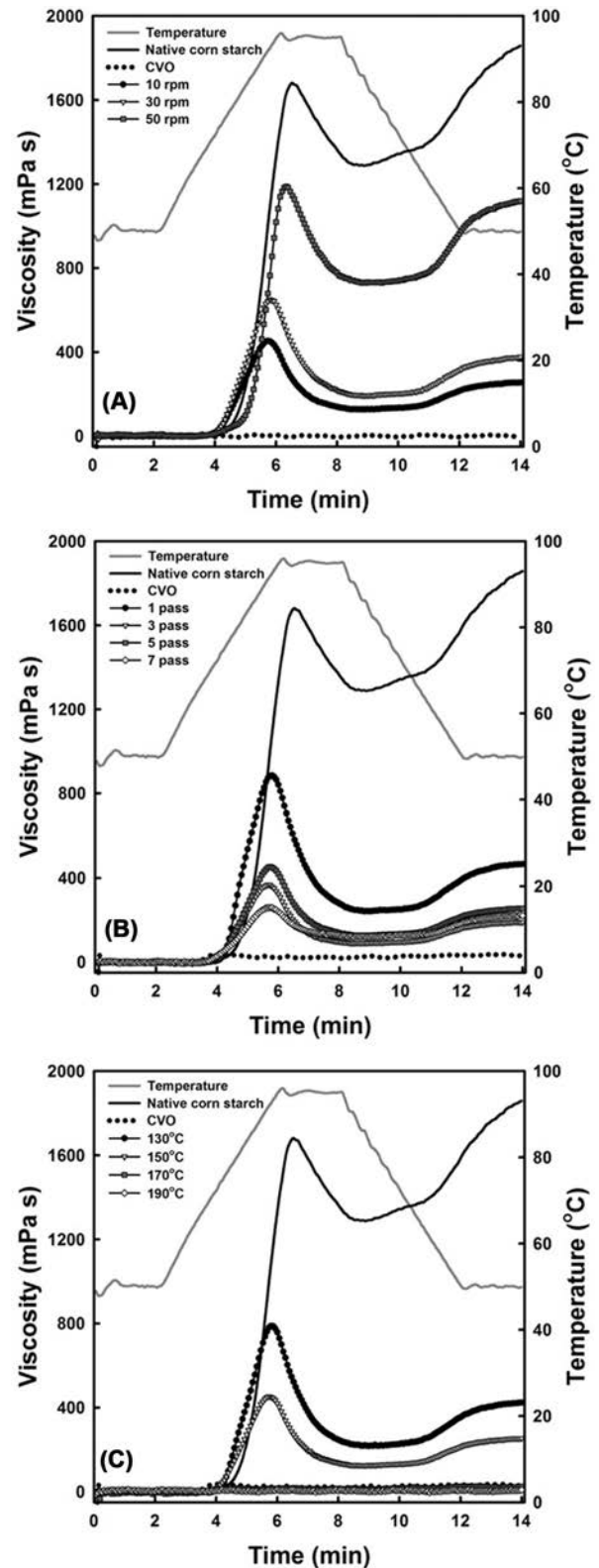


Fig. 3. Pasting viscosity profiles of native starch and starch citrates prepared with different concentrations (10 and 40%) of anhydrous citric acid using a convection oven (CVO) and twin-screw extruder (TWE). Except for the mentioned parameter, other conditions were identical: (A) 150°C, and 5 passes, (B) 150°C, and 10 rpm, and (C) 10 rpm and 5 passes.

감소시킴으로써 페이스팅 점도가 발달되지 않는다고 보고하였다. 또한 Xie et al. (2006)은 starch citrate의 결정구조는 과도한 열처리로 붕괴되었다고 보고하였다. Tester & Morrison (1990)의 전분입자의 팽윤은 아밀로펙틴들 사이의 상호작용에 의한 체계적인 구조체들 때문이라는 보고에 의하면 컨백션 오븐에서 형성된 starch citrate들의 페이스팅 점도가 발달하지 않는 것은 구연산과 전분분자들 사이의 가교화 결합에 의한 전분입자의 용해도와 팽윤력이 감소되었거나 결정구조가 손실되었기 때문인 것 같다. 반면에 쌍축압출성형기에 의한 starch citrate들은 반응조건에 따라 상이한 점도 수준을 나타내지만 신속점도분석기에 의해 페이스팅 점도가 유의적인 수준으로 발달되었다. 10% 구연산 농도의 반응혼합물을 이용할 때, 스크류 회전속도가 감소하면서 페이스팅 점도는 증가하였으며(Fig. 3A), 쌍축압출성형기 통과횟수의 증가는 페이스팅 점도를 감소시켰다(Fig. 3B). 또한 130°C에서 150°C로 반응온도의 상승은 페이스팅 점도를 감소시켰으며, 170°C와 190°C에서 반응한 starch citrate들은 컨백션 오븐을 이용한 starch citrate들과 동일하게 페이스팅 점도가 발달하지 않았다(Fig. 3C). 40% 구연산 농도의 반응혼합물을 이용할 때, 반응온도 150°C, 스크류 회전속도 50 rpm, 쌍축압출성형기 통과횟수 5회에서 제조된 starch citrate만이 유의적인 수준의 페이스팅 점도가 발달되었으며(Fig. 4B), 이외의 다른 조건들에서는 페이스팅 점도가 발달되지 않았다. 조사된 모든 경우에 있어 열처리 시간과 정도가 증가할수록 starch citrate의 페이스팅 점도는 감소하거나 발달하지 않았다. 그럼에도 쌍축압출성형기를 사용하는 것이 컨백션 오븐에 의한 starch citrate에 비해 페이스팅 점도를 유의적으로 발달시키는 것은 반응혼합물이 쌍축압출성형기 내에서 스크류의 회전운동에 의해 지속적으로 이동하면서 가열되기 때문에 전분입자의 열에 의한 손상도가 컨백션 오븐에 비해 적기 때문으로 생각된다.

#### 유사한 저항전분 함량을 보유한 starch citrate의 페이스팅 점도 특성 비교

유사한 저항전분 함량을 보유하는 starch citrate들의 페이스팅 점도 특성에 대한 반응조건의 영향을 조사하였다. 또한 반응압출성형공정에 의한 starch citrate들은 여전히 생전분의 페이스팅 점도에 비해 낮은 수준을 나타내기 때문에 천연전분의 페이스팅 점도와 유사한 수준의 페이스팅 점도를 starch citrate가 발달시킬 수 있는 농도 범위를 조사하였다. 40% 구연산 농도의 반응혼합물을 150°C에서 스크류 회전속도가 30 rpm (TWE-30)과 50 rpm (TWE-50)으로 달리하여 쌍축압출성형기를 5회 통과시킨 starch citrate들이 사용되었다(Fig. 4 & Table 1). TWE-30과 TWE-50의 물치환도는 각각 0.032와 0.027이었으며, TWE-30이 유의적으로 높은 수준을 나타내었으나 두 starch citrate들의 물치환도 차이( $\Delta MS = 0.005$ )가 크지 않았다(Table 1). 그

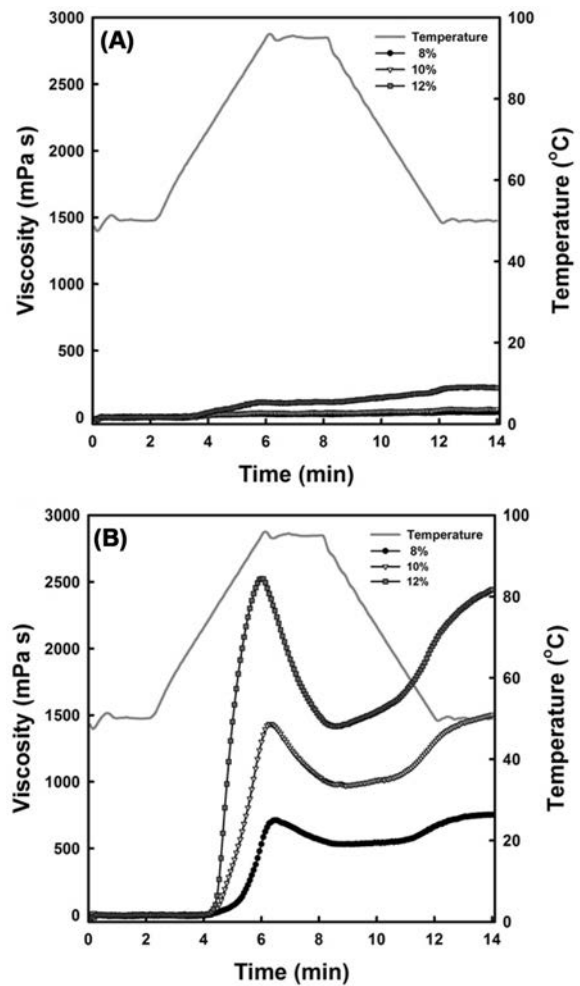


Fig. 4. Effects of starch citrate concentration on the pasting viscosity profiles of starch citrates with similar resistant starch contents. Starch citrates were prepared with the twin-screw extruder operated with different screw speeds of 30 (A) and 50 (B) rpm at 150°C and 5 passes.

결과 TWE-30과 TWE-50의 저항전분 함량은 각각 58.2%와 58.0%로 유의적인 차이를 나타내지 않았다(Table 1). TWE-30의 경우 신속점도분석시료의 고형분 함량이 8.0에서 12.0%로 상승하여도 페이스팅 점도의 발달은 극히 적었으나(Fig. 4A), TWE-50은 고형분 함량의 증가와 함께 페이스팅 점도가 급격히 발달하였다(Fig. 4B). 또한 TWE-50에 있어 최고점도(peak viscosity), 최저점도(trough viscosity), 붕괴점도(breakdown viscosity), 최종점도(final viscosity)와 노화점도(setback viscosity)등 페이스팅 점도 특성치들은 신속점도분석시료의 고형분 함량 증가비율보다 급격히 증가하는 현상을 나타내었다(Table 1). 유사한 저항전분 함량에도 불구하고 TWE-30과 TWE-50의 페이스팅 점도의 차이는 이들의 물치환도의 차이 때문인 것 같다(Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006). 따라서 구연산에 의해 가교화된 starch citrate의 경우에 있어 적절한 가공적성을 보유하기 위해서는 최소한의 열처리가 수반되어야 할 것으로 생각된다

**Table 1.** Mean<sup>1)</sup> values for the chemical compositions and pasting viscosity characteristics of yellow-fleshed potato flours

| Citric acid (% s.b) | Starch citrate       | MS <sup>2)</sup> ( $\times 10^{-2}$ ) | RS <sup>2)</sup> (% d.b) | TS <sup>2)</sup> (% d.b) | T <sub>p</sub> <sup>2)</sup> (°C) | Pasting viscosity (mPa·s) |                         |                         |                         |                         |
|---------------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
|                     |                      |                                       |                          |                          |                                   | Peak                      | Trough                  | Breakdown               | Final                   | Setback                 |
| 40                  | TWE-30 <sup>3)</sup> | 3.2±0.3 <sup>a</sup>                  | 58.2±0.2 <sup>a</sup>    | 8                        | - <sup>4)</sup>                   | -                         | -                       | -                       | -                       | -                       |
|                     |                      |                                       |                          | 10                       | -                                 | 41.5±2.1 <sup>c</sup>     | 31.5±0.7 <sup>c</sup>   | 10.0±2.8 <sup>c</sup>   | 62.5±2.1 <sup>c</sup>   | 31.0±2.8 <sup>c</sup>   |
|                     |                      |                                       |                          | 12                       | -                                 | 120.0±4.2 <sup>d</sup>    | 107.5±2.1 <sup>d</sup>  | 12.5±2.1 <sup>d</sup>   | 224.0±4.2 <sup>d</sup>  | 116.5±2.1 <sup>d</sup>  |
|                     | TWE-50 <sup>3)</sup> | 2.7±0.1 <sup>b</sup>                  | 58.0±1.0 <sup>a</sup>    | 8                        | 88.1±0.9 <sup>a</sup>             | 708.0±5.7 <sup>c</sup>    | 535.0±4.2 <sup>c</sup>  | 173.0±9.9 <sup>c</sup>  | 750.5±3.5 <sup>c</sup>  | 215.5±7.8 <sup>c</sup>  |
|                     |                      |                                       |                          | 10                       | 77.6±0.2 <sup>b</sup>             | 1441.5±9.2 <sup>b</sup>   | 977.0±7.1 <sup>b</sup>  | 464.5±2.1 <sup>b</sup>  | 1503.0±2.8 <sup>b</sup> | 526.0±9.9 <sup>b</sup>  |
|                     |                      |                                       |                          | 12                       | 76.5±0.5 <sup>c</sup>             | 2521.0±4.2 <sup>a</sup>   | 1410.5±6.4 <sup>a</sup> | 1110.5±2.1 <sup>a</sup> | 2440.0±4.2 <sup>a</sup> | 1029.5±2.1 <sup>a</sup> |
| 10                  | CVO <sup>5)</sup>    | 2.8±0.1 <sup>a</sup>                  | 29.3±0.2 <sup>a</sup>    | 12                       | -                                 | -                         | -                       | -                       | -                       |                         |
|                     | TWE-5P <sup>6)</sup> | 1.1±0.0 <sup>c</sup>                  | 30.6±0.4 <sup>b</sup>    | 12                       | 75.4±0.0 <sup>a</sup>             | 2338.0±2.8 <sup>a</sup>   | 1790.0±2.8 <sup>a</sup> | 548.0±0.0 <sup>a</sup>  | 3218.0±4.2 <sup>a</sup> | 1428.0±7.1 <sup>a</sup> |
|                     | TWE-7P <sup>6)</sup> | 1.4±0.1 <sup>b</sup>                  | 29.9±0.7 <sup>ab</sup>   | 12                       | 75.5±0.1 <sup>a</sup>             | 635.0±1.4 <sup>b</sup>    | 302.5±3.5 <sup>b</sup>  | 350.5±2.1 <sup>b</sup>  | 613.0±7.1 <sup>b</sup>  | 310.5±3.5 <sup>b</sup>  |

<sup>1)</sup> Mean value of two measurement; values within a column sharing the same lowercase letter are not significantly different in a given concentration of citric acid ( $p < 0.05$ ).

<sup>2)</sup> MS; molar degree of substitution, RS; resistant starch content, TS; total solid content, T<sub>p</sub>; Pasting temperature.

<sup>3)</sup> TWE-30 and TWE-50 treated at different screw speeds of 30 and 50 rpm, respectively, under identical REX conditions (150°C and 5 passes).

<sup>4)</sup> Not detected.

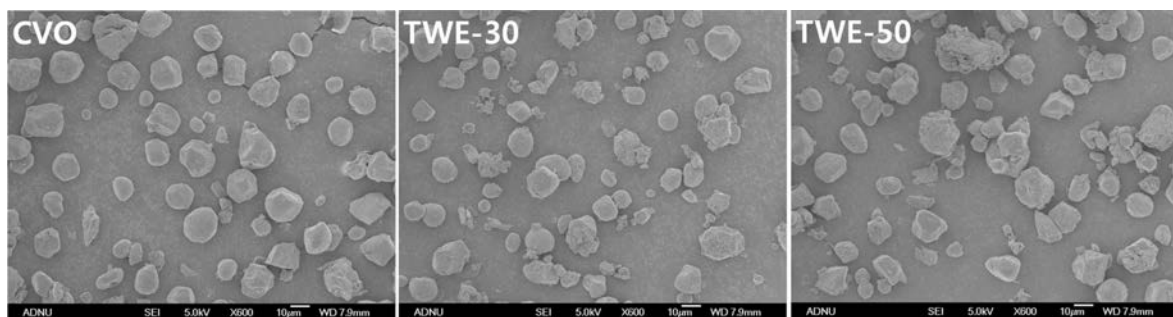
<sup>5)</sup> Treated in a convection oven at 150°C for 1 h.

<sup>6)</sup> TWE-5P and TWE-7P treated at different extruder passages of 5 and 7 passes, respectively, under identical REX conditions (150°C and 10 rpm).

다. 한편 TWE-30의 페이스팅 점도가 발달하지 않는 것이 반응혼합물이 쌍축압출성형기를 통과하면서 전분의 입자구조의 붕괴로 인한 것인지를 조사하기 위해 컨백션 오븐에 의해 제조된 starch citrate (CVO), TWE-30와 TWE-50의 형태학적 특성을 전계방출전자현미경을 이용하여 관찰하였다(Fig. 5). CVO의 경우에 있어 전분의 입자구조가 붕괴된 조각들과 입자표면이 변형된 전분입자들이 관찰되었으나 대부분 입자구조를 유지하고 있었다. 이에 비해 TWE-30과 TWE-50의 전분입자의 구조적 손상 정도는 유사하였지만 CVO의 것보다 심하였다(Fig. 5). 이는 전분입자들이 이축스크류들의 완전맞물림 회전에 의해 발생하는 전단력에 의해 손상된 것으로 생각된다. 그럼에도 TWE-30과 TWE-50들은 대부분 전분입자 형태를 유지하고 있는 starch citrate로 구성되어 있었다(Fig. 5). 따라서 TWE-30의 페이스팅 점도가 발달하지 않는 것은 전분입자 구조의 손상에 의한 부분적인 영향일 수 있지만 TWE-30의 물치환도가 TWE-50보다 유의적으로 높은 것을 고려할 때(Table 1) 구연산에 의한 전분분자들 사이의 빈번한 가교화 반응이 주요 원인인

것으로 생각된다. 한편 8% 농도의 생전분의 페이스팅 점도와 유사한 수준의 페이스팅 점도를 제조하기 위해서는 starch citrate는 10-12%의 농도로 사용하여야 할 것으로 판단된다.

Starch citrate의 저항전분 함량에 따른 반응방법의 영향을 조사하기 위해 저항전분 함량은 유사하면서 컨백션 오븐(CVO)과 쌍축압출성형기(TWE-5P, TWE-7P)를 이용하여 제조된 starch citrate들에 대하여 12% (w/w) 고형분 함량에서 페이스팅 점도 특성치들을 조사하였다(Table 1). CVO, TWE-5P와 TWE-7P의 물치환도는 각각 0.028, 0.011과 0.014로 유의적인 차이를 나타내었으나 이들의 저항전분 함량은 29.3-30.6%의 범위로 통계적으로 유의적인 차이를 보이지 않았다(Table 1). CVO는 12% 고형분 함량에서 페이스팅 점도를 발달시키지 못했으나 TWE-5P와 TWE-7P는 유의적인 페이스팅 점도를 발달시켰고 TWE-5P가 TWE-7P보다 높은 수준의 점도특성을 나타내었다(Table 1). 이러한 결과는 구연산과 전분분자들 사이의 가교화 반응의 정도의 차이 때문인 것으로 판단된다. 게다가 쌍축압출성형기를 5회 통과시킨 TWE-5P의 경우 생전분을 대체하여



**Fig. 5.** FE-SEM images of starch citrates prepared at pH 3.5 and 40% (s.b) anhydrous citric acid using a convection oven (CVO) and twin-screw extruder (TWE) (scale bar = 10 μm). TWE-30 and TWE-50 treated at different screw speeds of 30 and 50 rpm, respectively, under identical REX conditions (150°C and 5 passes).



사용할 수 있을 만큼 충분한 페이스팅 점도를 발달시켰다 (Table 1). 따라서 starch citrate를 제조할 때 반응혼합물이 정지된 상태에서 열처리하는 것 보다는 열처리하는 동안 반응혼합물을 지속적으로 이동시키는 것이 전분분자와 구연산 사이의 반응성은 낮지만 유사한 저항전분을 함유하면서 페이스팅 점도를 성공적으로 발달시킬 수 있는 starch citrate를 제조하는데 적합한 것으로 보인다.

## 요 약

전분과 구연산 사이의 다중 에스테르화반응에 의한 starch citrate의 저항전분 함량에 대한 반응압출성형조건들의 영향을 조사하였으며, 이들의 페이스팅 점도 특성을 조사하여 산업적 활용도가 높은 starch citrate를 제조할 수 있는 반응조건을 탐색하였다. 반응압출성형에 의한 starch citrate를 제조하기 위해 성형노즐을 제거한 쌍축압출성형기를 사용하여 반응온도, 스크류 회전속도, 반응혼합물의 쌍축압출성형기 통과회수를 변수로 하였다. 반응온도가 높아지면서, 스크류 회전속도가 느려지면서, 쌍축압출성형기 통과회수가 증가하면서 starch citrate의 저항전분 함량은 증가하는 경향을 나타내었다. 40% 구연산 농도의 반응혼합물을 150°C와 스크류 회전속도 10 rpm의 쌍축압출성형기를 5회 통과시킬 때 90%의 저항전분을 보유한 starch citrate를 얻을 수 있었다. 또한 40% 구연산 농도의 반응혼합물을 150°C와 스크류 회전속도 50 rpm의 쌍축압출성형기를 5회 통과시킬 때 58%의 저항전분을 보유한 starch citrate를 얻을 수 있었으며, 이는 유의적인 페이스팅 점도를 발달시켜 높은 저항전분 함량에도 불구하고 가공적성이 우수한 starch citrate를 얻을 수 있었다. 또한 starch citrate의 제조 시 전통적으로 사용되는 컨백션 오븐 보다는 쌍축압출성형기를 사용하는 것이 가공적성이 우수한 starch citrate를 제조할 수 있을 것으로 보인다. 따라서 본 연구에서 보고한 50%(s.b) 이상의 저항전분을 보유하면서도 페이스팅 점도 특성을 잃지 않은 starch citrate와 쌍축압출성형기를 활용한 starch citrate 제조기법들은 산업적 활용도 높을 것으로 예상되며 기존의 저항전분 소재들을 대체할 수 있는 잠재력이 높은 저항전분 소재일 것으로 생각된다.

## 감사의 글

본 연구는 농림축산식품부 고부가가치식품기술개발사업(과제번호 314041-3)에 의해 이루어진 것의 일부이며 이에 감사 드립니다.

## References

- AACC. 2000. Approved methods of the AACC. 10th ed: American Association of Cereal Chemists, St. Paul, MN, USA.
- AOAC. 2000. Official Method of Analysis. Association of Official Analytical Chemists (No. 991.43), Arlington, VA, USA.
- Englyst HN, Kingman SM, Cummings JH. 1992. Classification and measurement of nutritionally important starch fractions. Eur. J. Clin. Nutr. 46: 33-50.
- Higgins JA. 2004. Resistant starch: Metabolic effects and potential health benefits. J. AOAC Int. 87: 761-768.
- Hwang DK, Kim SW, Kim JH, Ryu JH, Yoo SH, Park CS, Kim BY, Baik MY. 2009. *In vitro* digestibility of hydroxypropylated and cross-linked waxy and non-waxy rice starches. Starch-Stärke 61: 20-27.
- Jyothi AN, Moorthy SN, Sreekumar JN, Rajasekharan KN. 2007. Studies on the properties of citrate derivatives of cassava (Manihot esculenta Crantz) starch synthesized by microwave techniques. J. Sci. Food Agr. 87: 871-879.
- Kim HS, BeMiller JN. 2012. Effect of hydrocolloids on the pasting and paste properties of commercial pea starch. Carbohydr. Polym. 88: 1164-1171.
- Koo SH, Lee KY, Lee HG. 2010. Effect of cross-linking on the physicochemical and physiological properties of corn starch. Food Hydrocolloid. 24: 619-625.
- Lee KW, Yoo SH, Lee HG. 2012. The effect of chemically-modified resistant starch RS type-4, on body weight and blood lipid profiles of high fat diet-induced obese mice. Starch-Stärke 64: 78-85.
- Liu J, Ming J, Li, W, Zhao, G. 2012. Synthesis, characterisation and *in vitro* digestibility of carboxymethyl potato starch rapidly prepared with microwave-assistance. Food Chem. 133: 1196-1205.
- Ma X, Jian R, Chang PR, Yu J. 2008. Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites. Biomacromolecules 9: 3314-3320.
- Ryu KH, Choi YS, Lim JW, Lee JK, Park MY. 2006. A preparation method of enzyme-resistant starch using extrusion process. Korea patent NO. 100648093.
- Sharma A, Singh B, Ritika Y. 2008. Resistant starch: Physiological roles and food applications. Food Res. Int. 24: 193-234.
- Tester RF, Morrison WR. 1990. Swelling and gelatinization of cereal starches. I. Effects of amylopectin, amylose, and lipids. Cereal Chem. 67: 551-557.
- Wang J, Jin Z, Yuan X. 2007. Preparation of resistant starch from starch-guar gum extrudates and their properties. Food Chem. 101: 20-25.
- Wing RE. 1996. Starch citrate: Preparation and ion exchange properties. Starch-Stärke 48: 275-279.
- Woo KS, Seib PA. 2002. Cross-linked resistant starch: Preparation and properties. Cereal Chem. 79: 819-825.
- Xie X, Liu Q. 2004. Development and physicochemical characterization of new resistant citrate starch from different corn starches. Starch-Stärke 56: 364-370.
- Xie X, Liu Q, Cui SW. 2006. Studies on the granular structure of resistant starches (type 4) from normal, high amylose and waxy corn starch citrates. Food Res. Int. 39: 332-341.