

Starch Citrate의 반응성, 저항전분 함량과 페이스팅 점도 특성에 대한 반건조가열 반응조건의 영향

김승현 · 김현석^{1*}

식품의약품안전처 식품위해평가부 잔류물질과, ¹국립안동대학교 식품생명공학과

Influence of Semi-dry Heating Reaction Conditions on Resistant Starch Contents and Pasting Viscosities of Starch Citrates

Seung-Hyun Kim and Hyun-Seok Kim^{1*}

Food Safety Evaluation Department, Pesticide & Veterinary Drug Residues Division,
Ministry of Food and Drug Safety

¹Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University

Abstract

The objective of this study was to investigate the effects of main factors (starch genotype, pH, reaction temperature) and their interaction on the reaction efficiency (RE), molar degree of substitution (MS), resistant starch (RS) content, and pasting viscosity characteristics of starch citrates prepared using semi-dry heating reaction. Starch citrates were prepared at 10% (dry starch weight basis) anhydrous citric acid through semi-dry heating reaction for 3 h under reaction conditions constructed by a 2³ full factorial design. Starch genotype (SG) significantly influence the increase of RE and RS and the decrease of pasting viscosity characteristics. The increase of pH significantly reduced the RE, MS, and RS contents, and enhanced the pasting characteristics, while the opposite effects were observed for reaction temperature. The interactions between SG and pH and between pH and temperature significantly enhanced the RE, MS, and RS contents. Pasting viscosity characteristics were significantly reduced by SG-pH and SG-temperature interactions, but enhanced by pH-temperature interaction. Overall, SG and SG-other factor interactions would be considered the positive component to enhance the RS content of starch citrates or the negative component to decline their pasting viscosity characteristics.

Key words: starch citrate, reactivity, resistant starch, pasting viscosity characteristic, full factorial design.

서 론

삼카르복실산(tricarboxylic acid)인 구연산은 120°C의 고온에서 생전분이나 셀룰로오스의 수산기(hydroxyl group)와 탈수를 수반하는 축합반응을 통해 단일 및 이중 에스테르(ester) 결합을 형성한다(Xie & Liu, 2004). 구연산은 중금속 제거를 위한 생분해성 이온교환수지의 제조(Wing, 1996; Sessa & Wing 1999), 생분해성 필름의 물성개선(Reddy & Yang, 2010), 및 면과 실크의 주름 저항성 향상(Yang et al., 1997)을 위한 가교제로서 사용되고 있다. 구연산과 생전분 사이의 이중 에스테르 결합을 통해 제조된

starch citrate는 용융압출성형(melt extrusion)에 의한 열가소성 합성고분자 및 필름 제조 시 충전제로서 높은 활용가능성을 보이고 있다(Ma et al., 2009). 한편 구연산은 값이 싸고 영양학적으로 무해하며, 이를 이용하여 제조된 starch citrate는 생전분과 마찬가지로 쥐의 생육에 있어 병리적인 변화를 유발하지 않는 것으로 보고되었다(Xie & Liu, 2004; Jyothi et al., 2007). Starch citrate의 치환도가 증가할수록 pancreatin에 의한 starch citrate의 소화속도를 늦추는 것으로 알려져 있다(Wepner et al., 1999; Xie & Liu, 2004). 그래서 구연산과 starch citrate는 비식품 산업적 활용 이외에 식품산업에 있어서 기존 생전분의 치환반응(substitution)과 가교반응(cross-linking)을 위한 반응물질들과 이들의 변성전분을 대체할 수 있는 것으로 고려되고 있다(Wepner et al., 1999; Xie & Liu, 2004; Jyothi et al., 2007).

Starch citrate는 컨벡션오븐(Wing, 1996; Wepner et al., 1999; Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006), 압출성형기

*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 August 10, 2015; revised August 20, 2015; accepted August 29, 2015

(Sessa & Wing 1999; Ryu et al., 2004; Wang et al., 2007)와 마이크로웨이브오븐(Jyothi et al., 2007) 등을 반응기로 이용한 반건조가열반응(semi-dry heating reaction)에 의해 합성하고, 반응조건에 따른 starch citrate의 반응성과 저항전분 함량의 변화를 조사하는데 집중되었다. 구연산과 생전분의 반응은 구연산의 농도, 반응온도 및 반응시간이 증가할수록 반응성과 저항전분 함량이 증가하는 것으로 알려져 있다(Wing, 1996; Xie & Liu, 2004; Jyothi et al., 2007). Starch citrate의 반응성과 저항전분 함량은 동일한 조건으로 합성하였을 때 찰옥수수전분, 고아밀로오스 옥수수전분(>70% 아밀로오스)과 일반옥수수전분의 순서로 감소하는 것으로 보고되었다(Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006). 그러나 starch citrate의 반응성과 저항전분 함량에 대한 반응조건들(구연산 농도, pH, 반응시간, 반응온도)의 영향은 조사되었지만 이들 사이의 상호작용에 대한 효과는 잘 알려져 있지 않으며, 전분종류(아밀로오스 함량의 존재 여부)의 영향과 전분종류와 다른 반응조건들 사이의 상호작용에 대한 연구는 전무하다. 또한 현재까지의 starch citrate와 관련된 연구는 저항전분 함량의 증대를 목적으로 수행되었기 때문에 starch citrate의 물리적 기능성에 대한 반응조건들의 영향 및 상호연계성의 규명은 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구는 starch citrate의 반응성과 저항전분 함량에 대한 반응조건들(전분종류, pH, 반응온도)의 상호작용을 완전요인배치법을 이용하여 확인하였고, starch citrate의 페이스팅 점도특성에 대한 반응조건들의 영향과 이들의 상호작용을 조사하였다.

재료 및 방법

재료

일반옥수수전분(수분함량 11.5%, 아밀로오스 함량 26.5%)과 찰옥수수전분(수분함량 12.3%, 아밀로오스 함량 0.8%)은 삼양사(Seoul, Korea)에서 제조된 상업적 제품을 시장에서 구입하여 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. 무수구연산(citric acid, anhydrous)은 덕산화학(Seoul, Korea)에서 구입하였으며, 이외에 시료제조와 분석에 사용한 시약들은 ACS 등급 이상의 것을 사용하였다.

실험설계

Starch citrate의 반응효율, 물치환도와 저항전분 함량에 대한 반건조 가열반응조건들의 영향을 조사하기 위해 2³ 완전요인배치법(2³ full factorial design)에 따라 실험점들이 설계되었다. 예비실험을 통해 결정된 요인들(factors)은 전분종류(X₁; 찰옥수수전분과 일반옥수수전분), 반응 pH(X₂; 3.5와 5.5)와 반응온도(X₃; 120°C와 150°C)이었으며, 반응들(responses)은 반응효율, 물치환도와 저항전분 함량으로

Table 1. Factors and levels of 2³ full factorial design for preparation of citrate derivatives of corn starch

| Factors | Levels | |
|-----------------------------------|--------|--------|
| | -1 | 1 |
| X ₁ : Starch genotype | Waxy | Normal |
| X ₂ : pH | 3.5 | 5.5 |
| X ₃ : Temperature (°C) | 120 | 150 |

하였다(Table 1).

반응혼합물 제조와 starch citrate 합성

무수구연산 10 g은 탈이온수 80 g에 용해시키고 1 N NaOH를 가하여 설계된 pH 조건들(Table 1)로 조정된 후 탈이온수를 가하여 구연산 용액을 100 g으로 하였다. 구연산 용액 100 g과 생전분 100 g (d.b)은 500 mL 비이커 안에서 혼합하여(무수구연산의 농도는 생전분의 건조중량 대비 10%) 상온에서 20분간 혼합한 후 스테인레스강 쟁반으로 옮기고 45°C의 강제순환 열풍건조기(OF-G, Jeio Tech Co., Ltd., Daejeon, Korea)에서 수분함량 7.5% 이하로 건조하였다. 건조된 생전분-구연산 혼합물은 가정용 믹서기(HMF-3450S, Hanil Electric, Incheon, Korea)를 이용하여 분쇄하고 50 mesh 표준체망(No. 50, Chunggye, Seoul, Korea)을 통과시켜 starch citrate의 합성을 위한 반응혼합물을 제조하였다. 반응혼합물은 컨벡션오븐(FO-600M, JEIO TECH Co., Ltd., Daejeon, Korea)을 이용하여 설계된 반응온도(Table 1)에서 3시간 동안 가열반응을 수행한 후 상온(~24°C)으로 냉각하였다. 합성된 starch citrate의 일부(약 10 g)는 반응효율을 분석하기 위해 보관하였으며 나머지는 과량의 50% (v/v) 에탄올 수용액 안에 분산시켜 상온에서 10분간 교반하여 감압여과하고 여과지 위의 전분 케이크는 과량의 50% 에탄올 수용액에 다시 분산시켰다. 이 세척조작은 총 3회 반복하였고 마지막 세척과정에서 얻어진 전분 케이크는 무수에탄올에 분산시켜 상온에서 10분간 교반한 후 감압여과하여 45°C에서 24시간 동안 건조하여 starch citrate를 제조하였다.

반응효율

세척하지 않은 starch citrate (0.5 g, d.b)는 50% (v/v) 에탄올 수용액 20 mL에 분산시켜 50°C의 진탕항온수욕조(BS-31, Jeio Tech Co. Ltd., Daejeon, Korea)에서 200 rpm으로 20분간 진탕하고 2,500 g에서 20분간 원심분리하였다. 상등액은 100 mL 정용플라스크로 옮기고 침전물은 50% (v/v) 에탄올 수용액 20 mL에 분산시켰다. 이 조작을 총 3회 반복하여 전분과 반응하지 않은 구연산을 회수하였다. 3회의 회수조작으로부터 얻은 여액들은 탈이온수를 가하여 100 mL로 정용하였다. 정용된 여액(25 mL)에 페놀프탈레인 용액 3방울을 가하고 0.1 N NaOH (F=1.002; Duksan Co.,

Ansan, Korea) 표준용액으로 적정한 후 0.1 N NaOH의 소비량을 이용하여 구연산 함량(W_1)을 결정하였다. 또한 공시험으로 동일한 절차를 거쳐 무처리 반응혼합물의 구연산 함량(W_0)을 결정하였고 아래의 식에 따라 반응효율을 계산하였다.

$$\text{Reaction efficiency (\%)} = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

몰치환도

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 감압여과였다. 이러한 세척과정은 여액의 pH가 7-7.5가 될 때까지 반복하였다. 마지막 세척과정에서 회수된 전분시료는 무수에탄올(50 mL)에 분산시켜 상온에서 10분간 교반하고 감압여과하여 45°C에서 건조하여 몰치환도 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 삼각플라스크에서 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, 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 몰치환도(molar degree of substitution)를 계산하였다(Ma et al., 2008).

저항전분 함량

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). Starch citrate의 저항전분 함량에 대한 열 안정성을 조사하기 위해 starch citrate (100 mg, d.b)은 탈이온수 4 mL와 혼합하여 끓는 수욕조(~96°C)에서 30분간 가열처리한 후 37°C의 진탕수욕조로 옮겨 냉각하고 AACC법에 따라 저항전분 함량을 결정하였다(AACC, 2000).

페이스팅 특성

생전분과 starch citrate의 페이스팅 특성은 신속점도분석기(RVA-3D, Newport Scientific, New south wales, Australia)를 이용하여 조사하였다. 전분시료(2.24 g, d.b)을 알루미늄 용기에 직접 칭량하고 총 28 g이 되도록 탈이온수를 가한 후 spatula와 플라스틱 회전축을 이용하여 전분시료를 완전하게 분산시켜 분석시료를 제조하였다. 신속점도분석기는 2분간 30°C로 유지하고 95°C까지 6분에 걸쳐 가열하여 95°C에서 5분간 유지시킨 후 50°C까지 5분에 걸쳐 냉각하고 50°C에서 2분간 유지시켜 페이스팅 점도 프로파일을 얻었다. 플라스틱 회전축은 신속점도분석기가 조작되는 동안 160 rpm으로 일정하게 회전시켰다.

통계분석

설계된 반응조건에 따라 starch citrate들은 2회 반복하여 제조하였으며, 분석된 특성들은 각 starch citrate 당 3회 반복하여 측정하고 평균±표준편차로 나타내었다. 측정된 결과치들은 요인분산분석을 수행하여, 요인들의 주효과(main effect)와 교호작용(interaction)을 조사하였다. 결과치들의 평균값들에 대한 통계적 유의성은 95% 신뢰수준에서 Tukey 법을 통해 분석하였다. 모든 통계적 계산과 분석은 Minitab 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA)를 이용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

Starch citrate의 합성과 관련된 선행된 연구들(Wing, 1996; Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006; Jyothi et al., 2007)은 생전분과 구연산 사이의 에스테르 결합의 형성을 위한 반응조건들로 pH, 반응온도, 반응시간으로 하였다. 그러나 본 연구의 반응요인과 수준을 결정하기 위한 선행연구에서 구연산을 생전분의 건조중량대비 10%로 하였을 때 반응온도와 pH에 상관없이 3시간에서 5시간으로 반응시간의 증가는 몰치환도 및 저항전분 함량을 단지 5-10%의 증가시켰다. 또한 반응시간의 증가는 starch citrate의 팽윤력과 페이스팅 점도특성과 같은 물리적 기능성을 저하시켰다. 그래서 starch citrate의 반응성과 저항전분 함량에 큰 영향을 미치지 않으며 물리적 기능성의 저해요인으로 판단되는 반응시간을 반응요인에서 제외하고 다른 연구들에서 반응요인으로 고려하지 않은 전분종류와 반응온도 및 pH를 본 연구의 반응요인들로 결정하였다.

반응효율과 몰치환도에 대한 반응조건들의 영향

설계된 반응조건에 따라 제조된 starch citrate들의 반응효율과 몰치환도는 Table 2에, 이들에 대한 요인들(factors)의 주효과(main effect)와 상호작용효과(interactive effect)를 요인분산분석한 결과는 Table 3에 제시하였다. 반응효율과 관련하여 starch citrate들은 10.8-91.4%의 범위에 있었으며,

W2 (찰옥수수전분, pH 3.5, 120°C)가 91.4%로 가장 높았으나 N2 (일반옥수수전분, pH 3.5, 150°C)의 반응효율(90.7%)과 유의적인 차이를 보이지 않았다($p < 0.05$; Table 2). 요인분산분석에 의해 주효과를 분석하였을 때 아밀로오스 함량(전분종류)이 증가하면서, pH가 감소하면서, 반응온도가 증가하면서 반응효율은 유의적으로 증가하였다($p < 0.01$; Table 3). 모든 주요인들이 starch citrate들의 반응효율에 유의적인 영향을 미쳤지만 pH (-34.8)와 반응온도(34.2)가 전분종류(8.2)에 비해 반응효율의 증가에 더 큰 공헌을 하였다(Table 3). 한편 전분종류-pH 및 pH-반응온도가 반응효율의 증가에 유의적인 상호작용($p < 0.01$)을 하였으며 그 효과는 전분종류-pH가 pH-반응온도보다 더 높았다(Table 3). 그러나 전분종류와 반응온도 사이에서는 반응효율에 대한 상호연계성이 관찰되지 않았다($p > 0.05$). 따라서 생전분과 구연산 사이의 에스테르 반응의 반응효율 변화에 영향을 미치는 주요인자로 pH와 반응온도 이외에 전분종류도 추가되어야 할 것이다.

Starch citrate의 몰치환도는 0.001-0.039의 범위를 나타내었고, W2 (찰옥수수전분, pH 3.5, 150°C)가 가장 높은 몰치환도(0.039)를 나타내었다(Table 2). 몰치환도에 대해 전분종류의 영향과 관련하여 찰옥수수전분이 일반옥수수전분

보다 높은 치환도를 나타낸 Xie & Liu (2004)의 결과와는 달리 본 연구에서는 유의적인 차이를 나타내지 않았다($p > 0.05$; Table 3). 이것은 치환도의 측정방법의 차이 때문으로 Xie & Liu (2004)는 전분분자와 단일 및 이중 에스테르 결합된 구연산 분자 내의 자유로운 카르복실산과 Cu^{2+} 사이의 이온결합 정도의 차이로부터 치환도를 계산하였다. 그러나 본 연구는 전분분자와 단일 및 이중 에스테르 결합된 구연산을 탈에스테르화하여 starch citrate로부터 유리되는 구연산을 정량하여 몰치환도를 측정하여 Xie & Liu (2004)의 결과와 상이한 것으로 생각된다. 한편 pH는 감소할수록, 반응온도는 증가할수록 유의적으로 몰치환도를 증가시켰고($p < 0.01$; Table 3), 이러한 경향은 선행된 연구결과와 일치하였다(Xie & Liu, 2004; Jyothi et al., 2007). 또한 반응온도보다는 pH가 starch citrate의 몰치환도의 증감에 민감하게 영향을 미치는 것으로 분석되었다(Table 3). 주요인들 사이의 모든 상호작용은 starch citrate의 몰치환도의 증감에 유의적인 영향을 미쳤다($p < 0.01$). 전분종류-pH와 전분종류-반응온도의 상호작용들은 starch citrate의 몰치환도를 증가시켰지만 pH-반응온도의 상호작용은 반대의 경향을 나타내었다. 이는 몰치환도의 증가에 대한 pH와 반응온도가 서로 반대의 효과를 나타내고 pH가 반응온도

Table 2. Mean¹⁾ values for the reaction efficiency (RE), molar degree of substitution (MS), and resistant starch (RS) content of starch citrates prepared according to reaction conditions constructed by 2³ full factorial design

| Code | Reaction condition | | | RE (%) | MS ($\times 10^{-2}$) | RS | |
|------|--------------------|-----|----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| | Starch genotype | pH | T ²⁾ (°C) | | | Uncooked (% s.b ³⁾) | Cooked (% s.b ³⁾) |
| N1 | Normal | 3.5 | 120 | 61.6±1.5 ^d | 2.4±0.0 ^d | 28.9±0.9 ^c | 27.3±0.2 ^b |
| N2 | Normal | 3.5 | 150 | 90.7±0.7 ^a | 3.6±0.0 ^b | 40.6±0.1 ^b | 37.7±0.6 ^a |
| N3 | Normal | 5.5 | 120 | 33.3±0.2 ^f | 0.3±0.0 ^g | 15.2±0.6 ^f | 12.3±0.5 ^c |
| N4 | Normal | 5.5 | 150 | 72.6±3.3 ^b | 0.8±0.0 ^e | 16.8±0.3 ^c | 14.7±0.1 ^d |
| W1 | Waxy | 3.5 | 120 | 67.8±0.2 ^c | 2.9±0.0 ^c | 27.5±0.7 ^{cd} | 25.8±0.2 ^c |
| W2 | Waxy | 3.5 | 150 | 91.4±0.6 ^a | 3.9±0.0 ^a | 41.9±0.3 ^a | 37.7±0.6 ^a |
| W3 | Waxy | 5.5 | 120 | 10.8±0.0 ^g | 0.1±0.0 ^h | 13.5±0.6 ^g | 10.1±0.2 ^f |
| W4 | Waxy | 5.5 | 150 | 55.3±0.0 ^e | 0.4±0.0 ^f | 15.2±0.6 ^f | 12.2±0.5 ^c |

¹⁾ Mean value of three measurements; values within a column sharing the same lowercase letter are not significantly different ($p < 0.05$).

²⁾ Reaction temperature.

³⁾ Dry starch weight basis.

Table 3. Factor effects and significances on the reaction efficiency (RE), molar degree of substitution (MS), and resistant starch content of starch citrates

| Factor ¹⁾ | RE | | MS | | Uncooked RS | | Cooked RS | |
|-------------------------------|--------|----------|--------|-----------|-------------|----------|-----------|----------|
| | Effect | F-value | Effect | F-value | Effect | F-value | Effect | F-value |
| X ₁ | 8.2 | 56.8** | -0.0 | 4.8 | 0.8 | 5.7* | 1.6 | 41.5** |
| X ₂ | -34.8 | 1016.4** | -2.8 | 20541.3** | -19.6 | 3177.7** | -19.8 | 6663.7** |
| X ₃ | 34.2 | 977.8** | 0.8 | 1489.3** | 7.4 | 452.2** | 6.7 | 764.9** |
| X ₁ X ₂ | 11.7 | 113.9** | 0.3 | 301.5** | 0.8 | 5.7* | 0.8 | 10.5** |
| X ₁ X ₃ | 0.1 | 0.0 | 0.1 | 16.0** | -0.7 | 4.1 | -0.3 | 1.4 |
| X ₂ X ₃ | 7.8 | 50.5** | -0.4 | 353.1** | -5.7 | 267.8** | -4.5 | 338.1** |

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.

¹⁾ X₁: Starch genotype; X₂: pH; X₃: Temperature.

보다 더 큰 영향을 미치기 때문으로 생각된다(Table 3). 결과적으로 전분종류 단독으로는 starch citrate의 몰치환도의 증감에 대한 주요한 요인이 아니지만 pH 또는 반응온도와 상호작용을 통해 몰치환도에 영향을 미친다. 따라서 생전분과 구연산의 에스테르 반응에 있어 전분종류를 중요한 반응조건들 중 하나로 포함되어야 할 것이다.

저항전분 함량에 대한 반응조건들의 영향

설계된 반응조건에 따라 제조된 starch citrate들의 저항전분 함량을 호화 전(uncocked)과 후(cocked)에 측정하여 Table 2에 나타내었다. 제조된 starch citrate들의 호화 전의 저항전분 함량은 13.5-41.9%의 범위에 있었으며, W2가 가장 높은 저항전분 함량을 나타내었다(Table 2). 호화 후 starch citrate의 저항전분 함량은 10.1-37.7%의 범위에 있었으며, W2와 N2가 가장 높은 함량을 나타내었다(Table 2). Xie & Liu (2004)가 보고한 것처럼 주어진 반응조건에서 호화 전의 starch citrate들이 호화 후보다 높은 저항전분 함량을 나타내었다. 한편 호화 전후의 starch citrate들의 저항전분 함량에 대한 주요인들과 이들의 상호작용의 효과는 정도의 차이는 있지만 동일한 경향을 나타내었다(Table 3). 주요인들의 효과와 관련하여 아밀로오스 함량(전분종류)과 반응온도가 증가하면서, pH가 감소하면서 저항전분 함량을 유의적으로 증가시켰으며($p < 0.01$), 저항전분 함량에 대한 주요인들의 효과는 pH, 반응온도, 전분종류의 순서로 낮아졌다(Table 3). 주요인들의 상호작용과 관련하여 저항전분 함량은 전분종류-pH 상호작용으로 유의적으로 증가하며(호화 전: $p < 0.05$; 호화 후: $p < 0.01$), pH-반응온도 상호작용으로 유의적으로 감소하였다($p < 0.01$). 저항전분 함량의 증감에 대한 효과는 pH-반응온도 상호작용이 전분종류-pH 상호작용보다 약 5.6-7.1배 높았다. 그러나 전분종류와 반응온도 자체로는 저항전분 함량의 증가에 유의적인 영향을 미쳤음에도 불구하고 이들의 상호작용은 저항전분 함량의

증감에 유의적인 영향을 미치지 않았다. 따라서 전분종류와 pH가 저항전분을 목적으로 starch citrate를 제조할 경우의 주요한 반응조건인 것으로 생각된다.

Starch citrate의 페이스팅 점도에 대한 반응조건들의 영향

Starch citrate들의 페이스팅 점도 프로파일은 Fig. 1에 제시하였다. 찹옥수수전분을 이용하여 제조한 starch citrate들에 있어 W2 (pH 3.5, 150°C)은 페이스팅 점도를 발달시키지 못했으나 W4 (pH 5.5, 150°C)는 생전분보다 페이스팅 점도가 높았다(Fig. 1A). W1 (pH 3.5, 120°C)과 W3 (pH 5.5, 120°C)은 생전분보다 최고점도(peak viscosity)는 낮았고, 최저점도(trough viscosity)는 유사하였으며, 최종점도(final viscosity)는 높았다. W1은 W3에 비해 낮은 페이스팅 온도와 낮은 최고점도를 나타내었으나 최저점도 이후에는 유사한 페이스팅 점도 수준을 나타내었다(Fig. 1A). 반면에 일 반옥수수전분으로부터 제조된 starch citrate들은 일반적으로 생전분보다 낮은 페이스팅 점도수준을 나타내었다(Fig. 1B). N2 (pH 3.5, 150°C)는 W2와 유사하게 페이스팅 점도가 발달하지 않았으며, N3 (pH 5.5, 120°C)는 생전분보다 페이스팅 점도가 신속히 발달되었다(Fig. 1B). 마이크로웨이브오븐을 반응기로 제조한 starch citrate들(Jyothi et al., 2007)을 제외하고 컨벡션오븐을 반응기로 제조한 starch citrate들은 적은 함량의 저항전분을 함유하고 있는 것 조차도 생전분보다 낮은 페이스팅 점도를 나타내거나 페이스팅 점도가 발달되지 않았다(Xie & Liu, 2004; Xie et al., 2006). 이러한 결과들은 starch citrate의 제조를 위한 반응조건들(pH, 반응온도, 반응시간)의 차이 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 요인분산분석을 통해 제조된 starch citrate들의 페이스팅 점도 특성에 대한 반응조건들의 영향을 조사하여 Table 4에 나타내었다. 주요인들과 이들의 상호작용들은 starch citrate들의 페이스팅 점도 특성치들에 대한 효과에 있어 정도의 차이는 있지만 모든 특

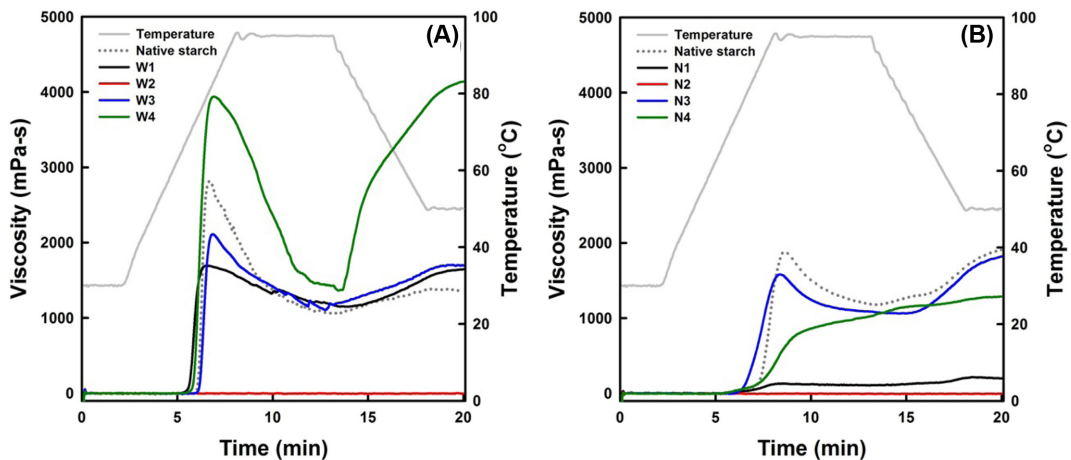


Fig. 1. Pasting viscosity profiles of starch citrates prepared from waxy (A) and normal (B) corn starches according to reaction conditions constructed by 2^3 full factorial design.

Table 4. Factor effects and significances on pasting viscosity characteristics of starch citrates

| Factor ¹⁾ | T _p ²⁾ | | Peak viscosity | | Trough viscosity | | Breakdown viscosity | | Final viscosity | | Setback viscosity | |
|-------------------------------|------------------------------|------------|----------------|------------|------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|------------|-------------------|-----------|
| | Effect | F-value | Effect | F-value | Effect | F-value | Effect | F-value | Effect | F-value | Effect | F-value |
| X ₁ | -14.1 | 5,628.6** | -1,517.1 | 57,441.6** | -614.7 | 31,724.3** | -902.4 | 23,406.2** | -1,373.6 | 16,472.4** | -408.1 | 1,458.1** |
| X ₂ | 19.2 | 10,333.4** | 1,449.3 | 52,425.6** | 566.3 | 26,927.4** | 883.0 | 22,411.9** | 1,452.1 | 18,409.1** | 537.4 | 2,527.9** |
| X ₃ | -57.2 | 92,241.7** | -397.7 | 3,947.3** | -518.4 | 22,567.1** | 120.8 | 419.1** | -306.2 | 818.5** | -98.6 | 85.2** |
| X ₁ X ₂ | -19.2 | 10,387.4** | -723.6 | 13,066.9** | -88.6 | 658.5** | -635.0 | 11,590.6** | -640.8 | 3,585.3** | -241.4 | 510.0** |
| X ₁ X ₃ | -21.1 | 12,576.7** | -459.1 | 5,259.7** | -65.8 | 363.7** | -393.3 | 4,445.2** | -704.1 | 4,328.0** | -289.9 | 735.6** |
| X ₂ X ₃ | 16.1 | 7,313.1** | 526.8 | 6,926.8** | 114.2 | 1,094.8** | 412.6 | 4,894.1** | 625.6 | 3,416.7** | 160.6 | 225.9** |

* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$.¹⁾X₁: starch genotype; X₂: pH; X₃: temperature.²⁾Pasting temperature (°C).

성치들에 대해 유의적으로 영향을 미쳤다($p < 0.01$). 주요인들에 있어 전분종류(아밀로오스 함량으로 볼 때)의 증가는 모든 페이스팅 점도 특성치들을 감소시켰으며, pH의 증가는 반대되는 경향을 나타내었고, 반응온도의 증가는 붕괴점도(breakdown viscosity)를 제외한 페이스팅 점도 특성치들을 감소시켰다($p < 0.01$; Table 4). 페이스팅 온도는 반응온도에, 최고점도, 최저점도와 붕괴점도는 전분종류에, 최종점도와 노화점도(setback viscosity)는 pH에 가장 큰 영향을 받는 것으로 분석되었다(Table 4). 한편 주요인들의 상호작용들은 모든 페이스팅 점도 특성치들에 대해 그 효과는 차이가 있으나 동일한 경향을 나타내었다. 전분종류-pH와 전분종류-반응온도의 상호작용들은 모든 페이스팅 점도 특성치들을 감소시키는 효과를 나타내었으며, pH-반응온도의 상호작용은 모든 페이스팅 특성치들을 증가시키는 효과를 나타내었다. 페이스팅 온도, 최종점도와 노화점도(setback viscosity)는 전분종류-반응온도 상호작용에, 최고점도와 붕괴점도는 전분종류-pH 상호작용에, 최저점도는 pH-반응온도 상호작용에 의해 가장 큰 영향을 받았다. 이상의 결과로부터 starch citrate들의 페이스팅 점도 특성은 전분종류와 pH 및 전분종류와 반응온도 사이의 상호작용에 의해 주로 영향 받는 것으로 생각된다.

요 약

2³ 완전요인배치법에 의해 설계된 반응조건에 따라 컨벡션오븐을 반응기로 하여 제조된 starch citrate들의 반응성(반응효율, 몰치환도), 저항전분 함량 및 페이스팅 점도 특성을 조사하고, 분석된 특성치들을 이용한 요인분산분석을 통해 주요인들(전분종류, pH, 반응온도) 및 이들의 상호작용들이 starch citrate의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 아밀로오스 함량(전분종류)의 증가는 반응효율, 저항전분 함량을 증가시켰으며 페이스팅 점도 특성치들을 감소시키는 효과를 나타내었다. pH의 증가는 반응효율, 몰치환도, 저항전분 함량을 감소시켰으나 반응온도는 반대의 경향을 나타내었다. 페이스팅 점도 특성에 있어 pH의 증가는 페이

스팅 온도, 최고점도, 최저점도, 최종점도 등을 증가시켰으나 반응온도의 증가는 감소시키는 효과를 나타내었다. 한편 주요인들의 상호작용에 있어 전분종류-pH와 pH-반응온도는 반응효율, 몰치환도 및 저항전분 함량에 정도의 차이는 있지만 유의적인 영향을 미쳤으나 전분종류-반응온도의 상호작용은 이들 특성치들에 대한 유의적인 효과를 나타내지 않았다. 페이스팅 점도 특성들에 대해 전분종류-pH, 전분종류-반응온도 및 pH-반응온도의 상호작용들은 유의적인 효과를 나타내었으며, 특히 전분종류-pH와 전분종류-반응온도의 상호작용들은 페이스팅 점도 특성치들의 감소를 초래하였다. 결과적으로 생전분의 건조중량 대비 10%의 구연산, 3시간의 반응시간과 본 연구에서 채택된 반응조건들의 범위 내에서 생전분의 아밀로오스 함량이 높을수록, pH는 낮을수록, 반응온도는 높을수록 starch citrate의 저항전분 함량이 증가하며, 생전분의 아밀로오스 함량이 낮을수록, pH가 높을수록, 반응온도가 높을수록 페이스팅 점도와 같은 물리적 기능성이 향상된 starch citrate를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

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.
- 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 technique. J. Sci. Food Agr. 87: 871-879.
- 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.
- Reddy N, Yang Y. 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chem.* 118: 702-711.
- 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.
- Sessa DJ, Wing RE. 1999. Metal chelation of corn protein products/citric acid derivatives generated via reactive extrusion. *Ind. Crops. Prod.* 10: 55-63.
- Wang J, Jin Z, Yuan X. 2007. Preparation of resistant starch from starch-guar gum extrudates and their properties. *Food Chem.* 101: 20-25.
- Wepner B, Berghofer E, Miesenberger E, Tiefenbacher K, Ng PNK. 1999. Citrate starch-Application as resistant starch in different food systems. *Starch-Stärke* 51: 354-361.
- Wing RE. 1996. Starch citrate: Preparation and ion exchange properties. *Starch-Stärke* 48: 275-279.
- 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.
- Yang CQ, Wang X, Kang I. 1997. Ester cross-linking of cotton fabric by polymeric carboxylic acids and citric acid. *Text. Res. J.* 67: 334-342.