

아밀로오스 함량이 산처리 옥수수전분의 특성 및 저항전분수율에 미치는 영향

이신경 · 신말식*

전남대학교 식품영양학과

초 록 : 아밀로오스 함량이 다른 옥수수전분을 2.2 N HCl로 산처리하여 산가수분해 특성 및 효소저항전분의 수율을 비교하였다. 산 가수분해경향은 아밀로오스 함량이 0%인 Amioca는 7일을 경계로, 그외의 전분은 4일을 경계로 2단계로 진행되었으며, 산가수분해 속도상수는 초기에 $4.01\sim 9.21 \times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$, 후기에는 $1.60\sim 5.01 \times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$ 로 아밀로오스 함량이 낮을수록 옥수수전분의 가수분해 속도가 빨랐다. 생전분의 X-선 회절양상은 아밀로오스 함량이 적은 Amioca, PFP, CMS(commercial maize starch)는 A형, 고아밀로오스 함량인 Amaizo 5, Amylomaize VII은 B형의 전형적인 결정형을 보였으며, 산처리 후에도 모든 시료의 결정형은 그대로 유지하였으나 상대적인 결정화도는 증가하였다. 효소저항전분의 수율은 Amioca, CMS, Amylomaize VII이 각각 1.8%, 20.8%, 37.9%로 아밀로오스 함량이 높을수록 수율도 증가하였으며, 가열-냉각 횟수를 4회 반복한 후 분리한 산처리한 옥수수전분의 효소저항전분의 수율은 1일 산처리한 CMS, Amylomaize VII이 각각 4.5%, 29.1%였으며 7일 산처리시에는 1.5%와 19.4%로 산처리에 의해 효소저항전분의 수율이 감소하였다.(1997년 6월 27일 접수, 1997년 7월 21일 수리)

서 론

효소저항전분(RS, Enzyme-resistant starch)이란 전분분해효소를 이용한 *in vitro* 실험뿐만 아니라 인체의 소장내 효소에 의해서도 흡수되지 않고 남아있는 전분¹⁻³⁾으로 이러한 효소저항전분의 생성량은 전분의 종류,⁴⁾ 아밀로오스 함량,⁵⁾ 수분함량, 가열온도, 가열-냉각 사이클,^{1,2,6)} 첨가물질^{7,8)} 등에 의해 영향을 받을 뿐만 아니라, 저장온도, 저장기간, 아밀로오스의 사슬길이에 따라서도 영향을 받는데,^{3,9)} 아밀로펙틴보다는 아밀로오스가 더 큰 영향을 주며, 가열온도나 가열횟수를 증가시킬수록 효소저항전분의 생성율도 증가된다고 보고하였다.²⁾

옥수수에는 평균 70~72%의 전분이 함유되어 있어 전분을 생산할 수 있는 중요한 자원의 하나이며,¹⁰⁾ 이러한 전분의 이용은 가공적성에 맞는 물리화학적 성질을 갖도록 여러가지 방법으로 변성시킨 전분이 대부분을 차지하고 있다. 변성전분은 주로 화학적인 방법으로 만들어 왔으며, 여기에는 가교결합전분,^{11,12)} 초산전분 및 하이드록시 프로필 전분,^{13,14)} 산화전분,¹⁵⁾ 산처리 전분^{16,17)} 등이 사용되고 있다.

효소저항전분은 일정한 길이를 갖는 직선상의 포도당 분자들이 재회합에 의해 형성되므로 아밀로오스 함량 뿐만 아니라 아밀로오스나 아밀로펙틴의 바깥 사슬길이를 조절함으로써 수율을 증가시킬 것으로 생각된다. 전분을 산처리하면 산처리 초기 단계에는 전분 입자의 무정형 부분이 가수

분해되고 그후 결정형 부분도 가수분해됨으로,¹⁶⁾ 산에 의해 일부 가수분해된 아밀로오스나 아밀로펙틴이 전분의 회합을 증가시킬 것으로 생각된다. 특히 전분을 분리하는 과정에서 옥수수 침지액의 pH를 조정한다든지 분리된 전분을 산처리함으로써 효소저항전분의 수율을 증가시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그러므로 본 연구에서는 전보⁵⁾에 이어 아밀로오스 함량이 산처리(lintnerization)와 효소저항전분의 생성에 미치는 영향을 비교하기 위해 아밀로오스 함량이 다른 옥수수 전분을 산처리하여 산 가수분해 특성 및 효소저항전분의 수율을 측정하였다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용한 옥수수 전분은 전보⁵⁾와 같이 아밀로오스 함량이 다른 옥수수 전분, 찰옥수수 전분인 Amioca, 보통 옥수수 전분인 PFP, 고아밀로오스 옥수수 전분인 Amaizo 5, Amylomaize VII을 American Maize Products Co. (Hammond, IN)에서 CMS(commercial maize starch)는 삼양제넥스에서 구하여 시료로 사용하였다. 일반성분은 AOAC 방법¹⁸⁾과 아밀로오스 함량은 Williams 등¹⁹⁾의 방법에 따라 측정된 결과, 수분과 회분함량이 10.11~10.57%와 0.09~0.17%, 총지방질과 단백질 함량은 0.39~1.03%와 0.14~0.57%였으며, 아밀로오스 함량은 각각 0%, 28.7%,

찾는말 : lintnerization, enzyme-resistant starch, maize starch, amylose content

*연락처자

55.6%, 71.6% 및 25.8%였다.

산처리 전분의 제조 및 산가수분해율 측정

전분의 산처리는 Biliaderis 등²⁰⁾의 방법에 따라 전분 1g에 2.2 N HCl 40 ml를 가하여 35°C 항온수조에서 실시하였으며 0,1,2,4,7,10,15일 후에 시료를 꺼내 산처리전분의 산가수분해율을 측정하였다.

페놀-황산법²¹⁾과 Robin 등¹⁶⁾의 방법에 따라 전분의 가수분해율을 측정하였고, 이로부터 겔보기 1차 반응속도상수를 다음 식으로 구하였다.

$$k = \frac{2,303}{t} \times \log \frac{100}{100 - X}$$

t=가수분해시간(hr)

X=가수분해율(%)

산처리 전분의 X-선 회절도 양상

X-선 회절도는 X-ray diffractometer(D/Max 1200, Rigaku Co, Japan)를 이용하여 target : Cu-K α , filter : Ni, viltage : 20 mA, full scale range : 2000 cps, scanning speed : 8°/min 조건에서 실시하였다. Komiya와 Nara의 방법²²⁾에 따라 intensity가 최소가 되는 점들을 곡선으로 연결하여 윗부분의 면적(Ac)을 결정부분으로, 아래부분의 면적(Aa)을 비결정부분으로 나누어 Ac/(Ac+Aa)를 생전분에 대한 상대적인 결정화도로 나타내었다.

효소저항전분의 형성 및 분리

Sievert와 Pomeranz의 방법²³⁾을 변형하여 전보⁵⁾에서와 같은 방법으로 실시하였다. 효소저항전분의 형성 조건은 산처리전분과 물의 비율을 1 : 3.5로 하였고 121°C에서 1시간 호화시켰으며, 가열-냉각을 4회까지 반복하였다. 효소저항전분의 분리는 AOAC에 의한 효소-중량법²³⁾을 변형하여 사용하였다.

결과 및 고찰

산처리전분의 가수분해특성

아밀로오스 함량이 다른 옥수수 전분을 산처리한 결과는 Fig. 1과 같이 찰옥수수 전분인 Amioca는 7일을 경계로, 그 외의 전분은 4일을 경계로 2단계로 진행되었다. 1일 산처리시켰을 때 가수분해율은 9.96~15.65%, 7일 산처리시 38.25~77.93%를 나타내었으며, 찰옥수수전분인 Amioca는 15일 산처리시 83.52%가 가수분해된 반면 고아밀로오스 전분인 Amaizo 5, Amylomaize VII은 48.67%와 43.48%가 가수분해되어 아밀로오스 함량이 높을수록 산가수분해에 대한 강한 저항성을 보였다.

Fig. 1로부터 구한 가수분해 속도상수는 Table 1과 같이 초기반응속도 κ_1 이 4.01~9.21 $\times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$, 후기반응속도 κ_2 는 1.60~5.01 $\times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$ 로 아밀로오스 함량이 낮을수록 옥수수전분의 가수분해 속도가 빠름을 알 수 있었다. Biliaderis

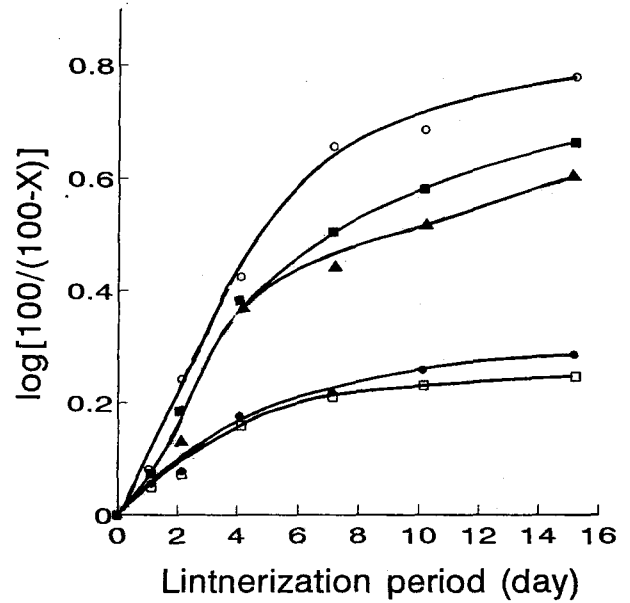


Fig. 1. Log[100/(100-X)] vs. lintnerization periods of maize starches
○ : Amioca, ■ : CMS(commercial maize starch), ▲ : PFP, ● : Amaizo 5, □ : Amylomaize VII.

Table 1. Acid hydrolysis rate constant(κ) of lintnerized maize starches

Sraches	Amylose content (%)	First stage		Secon stage	
		$\kappa \times 10^{-3} \text{hr}^{-1}$			
Amioca	0	8.99	5.01		
CMS*	25.8	9.21	4.26		
PFP	28.7	8.97	3.88		
Amaizo 5	55.6	4.22	1.85		
Amylomaize VII	71.6	4.01	1.59		

CMS* : commercial maize starch

등¹⁸⁾에 의하면 산가수분해 속도상수는 주로 전분 입자의 구성 및 결정성에 영향을 받으며, 호화온도나 branching 정도를 표시하는 아밀로펙틴의 짧은 사슬 대 긴 사슬의 비가 κ 값과 중요한 상관관계가 있다고 하였다. Robin 등¹⁶⁾은 초기 단계에서는 전분 입자내의 비결정부분에서의 급속한 가수분해가 일어나고 두번째 단계에서는 결정부분의 완만한 분해가 일어난다고 하였다.

산처리전분의 X-선 회절도

산처리 옥수수전분의 X-선 회절도는 Fig. 2와 같으며 생전분에 대한 산처리 전분의 상대적인 결정화도는 Table 2에 나타내었다. 생전분의 결정형은 아밀로오스 함량이 적은 Amioca, CMS, PFP는 A형을 보였으나, 고아밀로오스 옥수수 전분인 Amaizo 5, Amylomaize VII은 $2\theta=16.7\sim 17^\circ$ 에서 피크를 보이는 B형의 전형적인 피크양상을 보였다.

X-선 회절도에서 나타나는 피크의 면적의 비를 구하면 A형의 결정형을 보이는 Amioca, CMS, PFP는 0.2869, 0.2540과 0.2269이고, B형인 Amaizo 5와 Amylomaize VII은 0.1601과 0.1397이었다. 아밀로오스 함량이 높을수록 결정화가 낮아지는 경향을 나타내었다. 같은 전분 입자 구

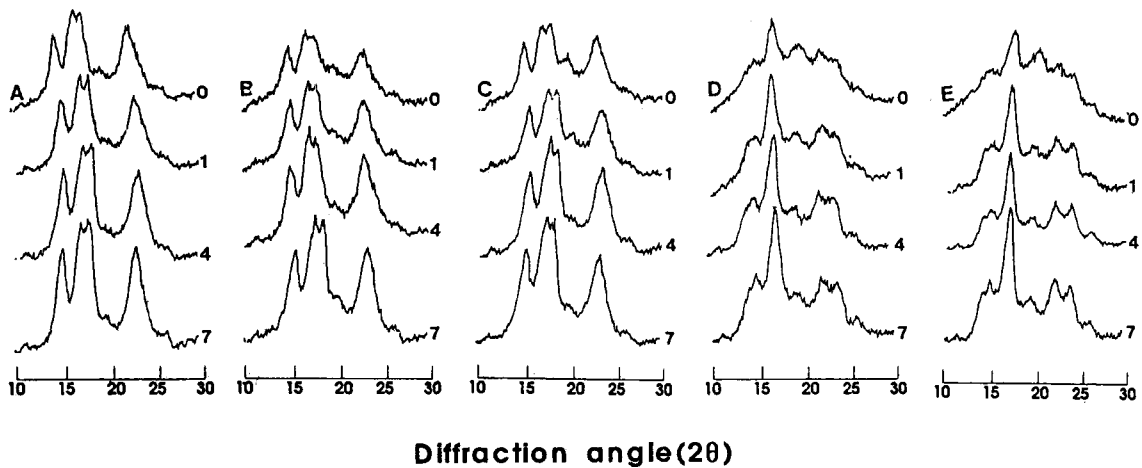


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of lintnerized maize starches A, Amioca; B, CMS(commercial maize starch); C, PFP; D, Amaizo 5; E, Amylo-maize VII.

조를 갖는 것으로 산처리에 의한 결정 부분의 비율을 비교 하면 전분 구조의 변화를 예측할 수 있을 것이다.

산처리전분의 X-선 회절영상은 결정형은 변하지 않았지만 피크가 점점 예리해졌고 비결정부분의 가수분해로 상대적인 결정화도가 증가하였다. Amioca, CMS, PFP는 2θ=16°, 17°, 24°의 피크의 강도가 산처리에 의해 강해짐을 볼 수 있었고, Amaizo 5와 Amylomaize VII은 2θ=17°의 피크가 예리해짐과 동시에 22.5°와 24°의 피크도 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 산처리에 따른 X-선 피크의 강도가 증가되는 현상은 산처리전분의 특징으로 알려져 있다.^{7,24)}

생전분에 대한 산처리 전분의 상대적인 결정화도는 Table 2와 같이 산처리 시간이 증가할수록 모든 시료에서 결정화도가 증가하였으며, 7일간 산처리시 Amioca의 상대 결정화도는 140.1%, CMS와 PFP는 161.4%, 141.2%, 고아밀로오스인 Amaizo 5와 Amylomaize VII은 180.2%, 234.8%로 아밀로오스 함량이 증가할수록 산처리전분의 결정화도는 증가하는 경향이였다.

산처리에 의해 전분의 무정형 부분이 쉽게 가수분해되므로 상대적인 결정화도가 증가하고, 산가수분해율은 아밀로오스 함량이 낮은 전분이 더 크므로 상대적인 결정화도가 더 증가

할 것으로 생각되었으나, 생전분에 대한 결정화도는 오히려 아밀로오스 함량이 높은 전분에서 더 높아 생전분의 구조에 따라 가수분해 양상이 다르게 진행됨을 알 수 있었다.

산처리전분의 효소저항전분의 수율

생전분과 산처리전분에 물을 1 : 3.5로 하고 121°C에서 가열 후 가열-냉각 횟수를 4회 반복하여 제조한 효소저항전분의 수율은 Table 3과 같다.

생전분의 효소저항전분의 수율은 Amylomaize VII이 27.4%를 얻었으나 보통 옥수수전분과 찰옥수수전분의 수율은 0.1% 미만으로 거의 없었다. 생전분을 산처리시켰을 때의 수율은 1일 산처리시 32.5%, 7일 산처리시 28.8%로 약간 증가하였으나 CMS는 거의 차이가 없었다.

가열-냉각 횟수를 4회 반복시킨 전분의 경우, Amioca, CMS, Amylomaize VII 각각 1.8, 20.8, 37.9%로 아밀로오스 함량이 증가함에 따라 효소저항전분의 수율도 증가함을 알 수 있었다. 이는 Sievert와 Pomeranz²⁾가 아밀로오스 함량과 효소저항전분의 수율이 양의 상관관계를 보인다는 보고와 같았으며, Escarpa 등²⁵⁾도 감자 amylose와 amylopectin을 조합하여 아밀로오스 함량을 0~100%로 증가시키면 효소저항전분의 수율이 7.61~36.51%로 증가하였다는 보고와 일치하였다.

산처리전분을 가열-냉각시킨 후 측정된 효소저항전분의

Table 2. Relative crystallinity(%) of lintnerized maize starches

Starches	Hydrolysis period(day)			
	0	1	4	7
Amioca	100 (0.2869)**	105.3 (0.3020)	125.5 (0.3600)	140.1 (0.4019)
CMS*	100 (0.2269)	125.6 (0.2850)	149.3 (0.3387)	161.4 (0.3661)
PFP	100 (0.2540)	107.7 (0.2736)	132.4 (0.3363)	141.2 (0.3587)
Amaizo 5	100 (0.1601)	149.1 (0.2387)	191.8 (0.3071)	180.2 (0.2885)
Amylomaize VII	100 (0.1397)	181.4 (0.2534)	222.7 (0.3111)	234.8 (0.3280)

CMS* : commercial maize starch

()** : ratio of crystalline region/crystalline region+amorphous region

Table 3. Yield(%) of resistant starch from lintnerized maize starches

Starches	Untreated			AC cycled ¹⁾		
	Lintnerization periods(days)			Lintnerization periods(days)		
	0	1	7	0	1	7
Amioca	-	-	-	1.8	-	-
CMS ²⁾	0.1	0.1	0.1	20.8	4.5	1.5
Amylomaize VII	27.4	32.5	28.8	37.9	29.1	19.4

¹⁾AC cycled means four autoclaving-cooling cycled starch

²⁾CMS : commercial maize starch

수율은 1일 산처리한 CMS, Amylomaize VII이 각각 4.5%, 29.1%였으며 7일 산처리시에는 1.5%와 19.4%로 산처리를 증가시키므로 효소저항전분의 수율이 감소하였다. 이는 산처리에 의해 전분이 가수분해되어 생전분 내의 결정화도는 증가되었으나 결정성 부분을 이루는 사슬 길이나 그 구조가 전분을 가열했을 때 풀어진 포도당 사슬이 냉각과정에서 재회합하는데 방해할 것으로 생각된다. 특히, 효소저항전분은 직선상의 긴사슬인 아밀로오스가 회합함으로써 형성되는 것으로 알려져 있으며, 무정형 부분의 가수분해로 인해 형성된 짧은 사슬들이 긴사슬의 회합을 억제할 수 있을 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 1996년 보건복지부 보건의료 기술 연구과제(과제번호 HMP-96-F-3-1-15)에 대한 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Berry, C. S. (1986) Resistant Starch: Formation and measurement of starch that survives exhaustive digestion with amylolytic enzymes during the determination of dietary fibre. *J. Cereal Sci.* **4**, 301-314.
- Sievert, D. and Y. Pomeranz (1989) Enzyme-resistant starch. I. Characterization and evaluation by enzymatic, thermoanalytical, and microscopic methods. *Cereal Chem.* **66**(4), 342-347.
- Eerlingen, R. C., M. Crombez, and J. A. Delcour (1993) Enzyme-resistant starch. I. Quantitative and qualitative influence of incubation time and temperature of autoclaved starch on resistant starch formation. *Cereal Chem.* **70**(3), 339-344.
- Russell, P. L., C. S. Berry and P. Greenwell (1989) Characterisation of resistant starch from wheat and maize. *J. Cereal Sci.* **9**, 1-15.
- 이신경, 문세훈, 신말식 (1997) 분리방법에 따른 효소저항전분의 수율 비교. *한국식품과학회지* **29**(2), 383-386.
- 문세훈, 백무열, 신말식 (1997) 효소저항전분의 물리적 성질에 대한 아밀로오스 함량의 효과. *한국식품과학회지* **29**(3), 516-521.
- Eerlingen, R. C., G. Cillen and J. A. Delcour (1994) Enzyme-resistant starch. IV. Effect of endogenous lipids and added sodium dodecyl sulfate on formation of resistant starch. *Cereal Chem.* **71**(2), 170-177.
- Czuchajowska, Z., D. Sievert and Y. Pomeranz (1991) Enzyme-resistant starch. IV. Effects of complexing lipids. *Cereal Chem.* **68**(5), 537-542.
- Eerlingen, R. C., M. Deceuninck and J. A. Delcour (1993) Enzyme-resistant starch. II. Influence of amylose chain length on resistant starch formation. *Cereal Chem.* **70**(3), 345-350.
- 최성관 (1996) 옥수수정련기술과 전분화학, 한국전분·당협회
- Wurzburg, O. B. (1987) Cross-linked starches. In *Modified starches: properties and uses*, Wurzburg, O. B. Ed., pp.41-53 CRC Press Inc. Boca Raton, Florida
- Lim, S. and P. A. Seib (1993) Preparation and pasting properties of wheat and corn starch phosphates. *Cereal Chem.* **70**, 137-144.
- Wu, Y. and P. A. Seib (1990) Acetylated and hydroxypropylated distarch phosphates from waxy barley. Paste properties and freeze-thaw stability. *Cereal Chem.* **67**, 202-208.
- Kim, H. R., P. Muhrbeck and A. C. Eliasson (1993) Changes in rheological properties of hydroxypropyl potato starch pastes during freeze-thaw treatments. III. Effect of cooking conditions and concentration of the starch paste. *J. Sci. Food Agric.* **61**, 109-116.
- Henriksnas, H. and H. Bruun (1978) Molecular weight distribution in starch solution when hydrolyzed with alpha-amylase and when oxidized with sodium hypochlorite. *Stärke* **30**, 233-241.
- Robin, T. P., C. Macia, R. Charbonniere and A. Guilbot (1974) Lintnerized starches gel filtration and enzymatic studies of insoluble residue from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chem.* **51**, 389-406.
- Inouchi, N., D. V. Glover and H. Fuwa (1987) Properties of residual maize starches following acid hydrolysis. *Stärke* **39**, 284-288.
- A.O.A.C. (1990) *Official Methods of Analysis*, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists.
- Williams, P. C., F. D. Kuzina and I. Hynka (1970) A rapid colorimetric procedure for estimating the amylose content of starches and flours. *Cereal Chem.* **47**, 411-420.
- Biliaderis, C. G., D. R. Grant and J. R. Vose (1981) Structural characterization of legume starches. II. Studies on acid treated starches. *Cereal Chem.* **58**, 502-507.
- Dubois, M. K. A. Gilles, J. K. Mamilton, P. A. Rebers and F. Smith (1956) Colorimetric method for determination of sugars and related substances. *Anal. Chem.* **28**, 350-356.
- Komiya, T. and S. Nara (1986) Changes in crystallinity and gelatinization phenomena of potato starch by acid treatment. starch *Stärke* **38**, 9-13.
- A.O.A.C. (1990) *Official Methods of Analysis*, 15th ed., Association of Official Analytical Chemists, Total dietary fiber in foods, enzymatic-gravimetric method, p.1105-1106 Washington, D.C. U.S.A.
- Hizukuri, S., M. Kobayashi and Y. Takeda (1976) Structure and retrogradation of Naegeli type amyloextrin in prepared by the rapid process. *Nippon Nogeikagaku Kaishi* **50**, 573-584.
- Escarpa, A., M. C. Gonz lez, E. Ma as, L. Garc a-Diz and F. Sauris-Calixto (1996) Resistant starch formation: Standardization of a high-pressure autoclave process. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 924-928.

Effects of Amylose Content on Properties of Lintnerized Maize Starches and Yield of Resistant Starch

Shin-Kyung Lee and Mal-Shick Shin*(*Department of Food and Nutrition, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea*)

Abstract : Lintnerization properties and yield of enzyme-resistant starch in maize starches with different amylose content were investigated. Hydrolytic patterns of starches showed two distinct stages. With decreasing the amylose content, hydrolysis extents of starch increased. X-ray diffraction patterns of Amioca, PFP and commercial maize starch were the A crystalline type, and those of Amaizo 5 and Amylomaize VII were the B crystalline type. As acid hydrolysis time increased, the relative crystallinity of starches increased. After heating-cooling treatment was repeated up to 4 times, the yield of RS increased with increasing the amylose content. The yields of RS in lintnerized maize starches decreased with acid treatment.

Key words : lintnerization, enzyme-resistant starch, maize starch, amylose content

*Corresponding author