

Epichlorohydrin으로 가교결합시킨 감자 전분의 이화학적 특성

이선자 · 김미라[†]

경북대학교 식품영양학과

Physicochemical Properties of Potato Starches Crosslinked with Epichlorohydrin

Sun-Ja Lee and Meera Kim[†]

Dept. of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

Abstract

Physicochemical properties of the crosslinked potato starches of MDC(Molar Degree of Crosslinking) 0.137~3.333 treated with epichlorohydrin were examined. MDC increased proportionally as epichlorohydrin concentration increased. Water binding capacity increased but blue value decreased with increasing MDC. Gelatinization trends obtained from DSC thermograms and transmittance showed that the gelatinization temperature of the crosslinked potato starch was higher than that of native potato starch, but there was no significant difference among the crosslinked potato starches. Solubility and swelling power decreased with increasing MDC. X-ray diffraction patterns and scanning electron micrographs showed that the crosslinking of starch did not affect the crystallinity and the granule shape of starch.

Key words: crosslinked starch, epichlorohydrin, potato starch, physicochemical property

서론

감자 전분은 높은 점도, 우수한 필름 형성력, 낮은 호화온도의 특징을 가지고 있어 식품산업, 제지, 접착제 등 다양한 분야에서 이용되고 있다. 그러나 팽윤, 수화된 감자 전분의 입자들은 매우 파괴되기 쉬우며 계속되는 가열과 교반에 의해 더욱 쉽게 파괴되는 경향도 가지고 있다(1). 그러므로 이러한 감자 전분의 성질을 더욱 개선하여 전분을 각 목적에 따라 용이하게 사용하기 위해 전분의 변형을 시도하여 왔다. 그 중에서 전분의 가교결합은 분자 사이의 다리역할을 하는 화학적 결합에 의해 입자의 수소결합을 강화시키는 변형으로 일반적으로 가교결합된 전분에 수분을 가하여 가열하면 입자는 chemical bridge에 의해 그 성질을 유지하여 계속되는 가열과 교반에 의해서도 쉽게 파괴되지 않는 성질을 갖게 된다(1,2). 또한 가교결합 입자들은 전단력, 고온, 낮은 pH에 의한 파괴에도 저항하는 성질을 가지며(1,3), 낮은 수준의 가교결합시 아밀로오스와 아밀로펙틴이 가교결합을 형성하여 아밀로펙틴의 청색가가 증가했다는 보고도 있다(4). Bryant는 전분을 가교결합

시켰을 때 paste의 점도가 증가하였다고 보고하였고, Maxwell은 bifunctional reagents로 처리하였을 때 paste 점도가 증가된 변성 전분을 형성하였다고 보고하였다(2). Hollinger 등(5)은 전분의 가교결합은 paste의 코팅성질과 식품의 조직적 성질들을 향상시킬 수 있다고 하였다. 전분을 가교결합시키면 전분 입자가 팽윤하지 않도록 하여 점도의 감소를 최소화하며 분열 저항성을 증가시켜 팽윤한 입자에서 아밀로오스의 방출을 조정하여 향상된 필름 성질들을 제공하기도 한다(2,6,7). 또한 가교결합 전분은 고온이나 산성조건의 조리과정에서 안정성을 증가시킨다(8). 이러한 성질로 인해 가교결합 전분은 샐러드 드레싱, 푸딩, 스프 등의 식품산업에서 이용될 뿐 아니라 직물, 제지, 코팅제, 이온교환수지, 필름의 anti-blocking agents 등 다양한 분야에서 이용되고 있다(1,2).

전분은 그 급원마다 성질이 매우 다양하므로 전분종류에 따라 변형전분의 특성도 매우 달라진다. 따라서 변형전분의 이용을 확대하기 위해서는 전분종류에 따른 변형전분에 대한 연구가 수행되어야 할 것이다. 그러므로 본 연구에서는 가교제로서 epichlorohydrin을

[†]To whom all correspondence should be addressed

사용하여 치환도를 달리한 가교결합 감자 전분을 제조한 후 이들의 이화학적 성질들을 조사하였다.

재료 및 방법

가교결합 감자 전분의 제조

감자 전분은 알칼리 침지법(9)을 사용하여 추출하였고, 가교결합 감자 전분은 Jane 등(4)의 방법을 수정하여 제조하였다. 즉 감자 전분 100g을 증류수 166ml에 현탁시켜 상온에서 2시간 동안 교반한 후 감자 전분 무게의 0.1%, 0.5%, 1%, 2% epichlorohydrin을 첨가하였다. 여기에 1M NaOH용액을 가하여 pH를 10.5로 맞추고 상온에서 24시간 동안 교반하면서 가교반응을 진행시킨 후 acetic acid를 사용하여 pH 5.5로 맞추었다. 이 용액을 Whatman No. 2 여과지로 여과한 다음 동량의 증류수로 2번, 95% 에탄올로 1번 수세하여 여과하였다. 얻어진 가교 전분은 40°C에서 48시간 건조한 후 100 메시 체를 통과시켰다.

가교화도 측정

전분과 epichlorohydrin의 반응 수율과 전분의 가교화도는 Hamerstrand 등(10)의 방법에 따라 반응하지 않은 epichlorohydrin 양을 측정하여 계산하였다. 즉, 가교결합에서 반응하지 않고 남은 epichlorohydrin을 periodate로 산화시킨 후 이를 chromotropic acid로 발색시켜 570nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다. 이로부터 가교화도를 가교결합당 무수포도당 개수(anhydroglucose units per crosslink, AGU/CL)와 몰가교화도(molar degree of crosslinking, MDC)로 계산하여 표시하였다.

전분의 색차

전분의 색차는 색차계(Model whiteness checker RF-1, Nippon Denshoku Kogyo Co., Japan)를 이용하여 L, a, b 값으로 측정하였다. 이때 백색판의 L은 92.5, a는 0.7, b는 3.0이었다.

보수력

배 등(11)의 방법을 사용하여 보수력을 측정하였다. 2g의 시료에 40ml의 증류수를 가하고 자석 교반기를 이용하여 1시간 동안 저어준 다음 2,000 rpm의 속도로 15분 동안 원심분리하였다. 원심분리관을 4°C에서 24시간 방냉한 후 1분간 거꾸로 세워 상등액을 제거하고 침

전된 전분의 무게를 측정하여 처음 시료량과의 중량차로 보수력을 계산하였다.

청색가(Blue value)

Gilbert와 Spragg(12)의 방법에 따라 청색가를 측정하였다. 시료 200mg에 100ml 증류수를 가하고 90°C에서 45분간 호화시킨 뒤, 이 용액 1ml를 50ml 메스플라스크에 취하여 1N NaOH 용액 0.5ml를 가한 다음 끓는 수조에서 3분 동안 가열한 후 방냉하였다. 여기에 1N HCl 0.5ml를 가하고 다시 potassium hydrogen tartrate 0.09g을 넣은 뒤 증류수를 가해 총량이 약 45ml가 되도록 희석하였다. 요오드 용액(2mg I₂/ml, 20mg KI/ml) 0.5ml를 가하고 증류수로 50ml까지 채워 20분간 발색시킨 후 Spectrophotometer(Beckman DU-650, USA)로 680nm에서 흡광도를 측정하여 청색가를 구하였다.

호화특성

시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, Rheometric Scientific SP+, England)를 이용하여 전분의 호화 특성을 조사하였다. 밀봉가능한 알루미늄팬(hermetic aluminum pan)에 전분과 증류수를 1:2의 비로 넣고 밀봉한 후 30°C부터 120°C까지 분당 10°C의 속도로 가열하면서 흡열피크를 얻어 호화개시온도, 호화온도, 호화엔탈피를 측정하였다.

호화온도

전분 시료에 증류수를 넣어 0.2% 농도의 현탁액을 만든 후 5ml를 취해 항온수조에서 30~98°C의 일정한 온도로 5분간 가열한 다음 Spectrophotometer(Beckman DU-650, USA)를 사용하여 625nm에서 광투과도를 측정하였다.

용해도 및 팽화력

전분의 용해도 및 팽화력은 Schoch(13)의 방법에 따라 측정하였다. 500mg의 전분에 35ml의 증류수를 가해 잘 분산시킨 후 50~90°C의 온도 범위에서 10°C 간격으로 온도를 증가시키면서 측정하였다. 각 온도의 항온수조에서 교반기를 이용하여 같은 속도로 저어준 다음 증류수를 가해 총 용액이 40ml가 되도록 한 후 3000 rpm의 속도로 30분간 원심분리하였다. 상등액을 증발접시에 옮겨 120°C 오븐에서 완전히 건조시켜 증발접시에 남아있는 시료 무게와 침전된 시료 무게를 측정하여 용

해도와 팽화력을 계산하였다.

X-선 회절도 분석

X-선 회절도는 X-선 회절기(Philips, X'pert PW3710, Netherlands)를 이용하여 target: Cu-k α , scanning speed: 0.04° 2 θ /s, voltage: 30kV, current: 20mA의 조건으로 회절각도 2 θ : 5~40°까지 회절시켜 분석하였다.

전분 입자의 형태

무처리 전분과 가교결합시킨 감자 전분의 입자 형태를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 700배 확대비율로 관찰하였다.

결과 및 고찰

감자 전분의 가교화도

Hamerstrand 등(10)의 방법으로 측정된 전분과 epichlorohydrin의 가교결합 반응수율은 75~91%의 범위로 평균 85%로 나타났다(Table 1). 이는 반응에 사용한 epichlorohydrin의 85%가 반응하였다는 Hollinger 등(5)의 보고와 비슷하였다. 알칼리 존재에서 전분과 epichlorohydrin의 반응은 glycerol mono-와 diethers의 형성을 가져오며 이 복잡한 혼합물의 정확한 양은 확실히 측정하기 어렵다고 한다(10). 따라서 점도와 팽윤력

같은 가교결합 전분의 이화학적 성질들을 가교화도를 측정하는데 일반적으로 이용하기도 한다(14). 전분 분자의 OH기는 3단계를 거쳐 epichlorohydrin과 가교결합에 의한 망상구조를 형성한다(15). 이 과정에서 경쟁적으로 가교결합 반응을 하지 않고 epichlorohydrin을 소비하는 monoglycerol ether starch와 2분자 이상의 epichlorohydrin이 하나의 가교결합 형성에 소비된다(5). 따라서 전분입자에서 가교결합을 형성하지 않고 소비되는 epichlorohydrin양은 반응한 epichlorohydrin양의 5% 이하이므로 가교화도 계산시 이 값을 고려하여 계산하였다(5). 감자 전분의 물가교화도(MDC)는 사용한 epichlorohydrin양에 비례하여 증가하였다($r^2=0.9992$).

전분의 색도

가교결합 감자 전분을 무처리 감자 전분의 색차와 비교했을 때 L, a값은 거의 차이가 없었으나, b값은 무처리 감자 전분에 비해 다소 낮게 나타났다(Table 2). 그러나 가교결합 감자 전분들간에는 차이가 거의 없어 가교결합의 정도가 전분의 색도에는 별로 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

보수력

가교결합 감자 전분의 보수력은 무처리 감자 전분에 비해 상당히 높게 나타났으며 가교화도가 증가할수

Table 1. Degree of crosslinking and reaction yield in crosslinked potato starches

Type of starch	Applied epichlorohydrin g per 100g of starch(dry basis)	Unreacted epichlorohydrin	Reacted epichlorohydrin	Reacted epichlorohydrin (mole/100g starch)	Reaction yield (%)	AGU ¹⁾ / crosslink	Crosslink/ 100AGU (MDC ²⁾)
0.1 CL	0.1	0.02469	0.07531	0.000814	75.31	732	0.137
0.5 CL	0.5	0.05935	0.44065	0.004760	88.13	124	0.807
1.0 CL	1.0	0.14972	0.85028	0.009185	85.03	64	1.563
2.0 CL	2.0	0.16439	1.83561	0.019829	91.78	30	3.333

¹⁾Anhydroglucose unit

²⁾Molar degree of crosslinking

Table 2. Some physicochemical properties of crosslinked potato starches

Characteristics	Type of starch					
		Native	0.1 CL	0.5 CL	1.0 CL	2.0 CL
Color ¹⁾	L	93.2 ^a ± 0.06	93.1 ^a ± 0.20	93.3 ^a ± 0.44	93.9 ^a ± 0.27	93.5 ^a ± 0.23
	a	1.03 ^a ± 0.06	0.97 ^a ± 0.06	1.0 ^a ± 0	1.0 ^a ± 0.10	1.0 ^a ± 0.10
	b	2.27 ^a ± 0.06	2.07 ^{ab} ± 0.06	2.13 ^{ab} ± 0.12	2.13 ^{ab} ± 0.06	2.03 ^b ± 0.06
Water binding capacity(%)		165.0	184.0	186.2	187.0	191.5
Blue value		0.6741	0.0266	0.0092	0.0072	0.0068

¹⁾The same superscripts are not significantly different within each row($p < 0.05$).

록 보수력은 점차로 증가하였다(Table 2). 이 결과는 Kim과 Lee(16)의 보고와 일치하는 결과로 가교화도가 증가할수록 보수력이 증가하는 것은 전분 입자의 비결정성 영역에 더 많은 내부공간이 생기게 되고 이 공간에 물과 같은 작은 분자가 채워져 보수력이 증가하는 것이라고 설명하였다. 무처리 감자 전분도 옥수수나 밀과 같은 다른 전분에 비해 보수력이 높았는데(16,17) 이는 감자 전분 입자의 크기가 다른 전분에 비해 커서 입자와 입자 사이의 공간이 커지므로써 보수력이 증가된 것으로 사료된다(18). 또한 감자 전분은 0.07~0.09% 정도의 친수성 인을 함유하고 있어(16) 이로 인해 옥수수나 밀 전분에 비해 보수력이 역시 증가되었을 것으로 생각되었다.

청색가

가교결합 감자 전분의 청색가는 가교화도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다(Table 2). 청색가는 일반적으로 아밀로오스 함량을 나타내주는 지표인데(12), 가교결합 감자 전분의 청색가가 감소한 것은 가교결합에 의해 전분 분자의 형태가 변화함으로써 전분내에 요오드와 복합체를 형성할 수 있는 나선형 구조의 아밀로오스 함량이 감소되었기 때문이라고 사료된다. 또한 이는 가교결합 반응을 통해 요오드와의 복합체의 성질에 변화가 일어났음을 의미하고(16,19), 가교결합에 의해 아밀로오스 chain구조가 영향을 받아 요오드와의 복합체 형성이 제한받았다고 해석할 수 있다. 즉 분자 사이에 형성된 가교결합으로 인해 각각의 chain이 long chain의 나선형 구조로 정렬되지 않도록 함으로써 요오드가 충분한 polyiodide chain을 형성할 수 없게 되었을 것으로 생각된다.

호화 특성(DSC)

시차주사열량계로 측정된 가교결합 감자 전분의 호화 양상은 Table 3과 같다. DSC thermogram에서 무처리 감자 전분의 호화개시온도는 53.3°C이고 가교결합 감자 전분의 호화개시 온도는 55.63~56.24°C로 나타났

Table 3. DSC characteristics of crosslinked potato starches

Characteristics	Type of starch				
	Native	0.1 CL	0.5 CL	1.0 CL	2.0 CL
$T_o^{1)}$ (°C)	53.30	55.97	55.63	56.24	56.02
$T_p^{2)}$ (°C)	59.31	61.32	60.80	61.16	61.23
$\Delta H_G^{3)}$ (mcal/mg)	3.46	3.68	3.02	2.97	3.31

¹⁾ T_o : Onset temperature

²⁾ T_p : Peak temperature

³⁾ ΔH_G : Enthalpy of gelatinization

으며, 무처리 감자 전분의 호화최대온도는 59.31°C로 나타난 반면, 가교결합 감자 전분은 60.80~61.32°C 부근에서 나타나 가교결합 감자 전분이 무처리 감자 전분에 비해 호화개시온도, 호화최대온도가 약간 높게 나타남을 볼 수 있었다. 이 결과는 Kartha 등(19)이 가교결합 전분의 호화온도는 무처리 전분의 호화온도보다 더 높다고 한 보고와 일치하였다. 가교결합 전분은 가교결합에 의해 계속되는 가열에도 쉽게 파괴되지 않고 입자를 그대로 보유하므로 고온에 더 저항적이 되어 무처리 감자 전분의 호화온도보다 더 높게 나타난 것으로 사료된다. 가교결합 감자 전분들 간에는 아주 큰 차이는 없었지만 호화개시온도의 경우 1.0 CL과 2.0 CL은 0.1 CL과 0.5 CL보다 약간 높은 온도를 보였고 호화최대온도의 경우는 가교화도가 큰 2.0 CL에서 높게 나타났다.

호화온도

온도에 따른 가교결합 전분 용액의 광투과도가 Fig. 1에 나타나 있다. 무처리 감자 전분과 가교결합 감자 전분의 광투과도 결과는 DSC에 의한 호화 특성과 일치하였다. 무처리 감자 전분과 epichlorohydrin을 0.5% 첨가한 전분은 50~60°C에서 광투과도가 증가하기 시작했으며, 나머지 가교결합 감자 전분들은 60°C부근에서 광투과도가 증가하기 시작하여 60~65°C에서 급격한 광투과도에서의 증가를 보였다. 이로부터 무처리 감

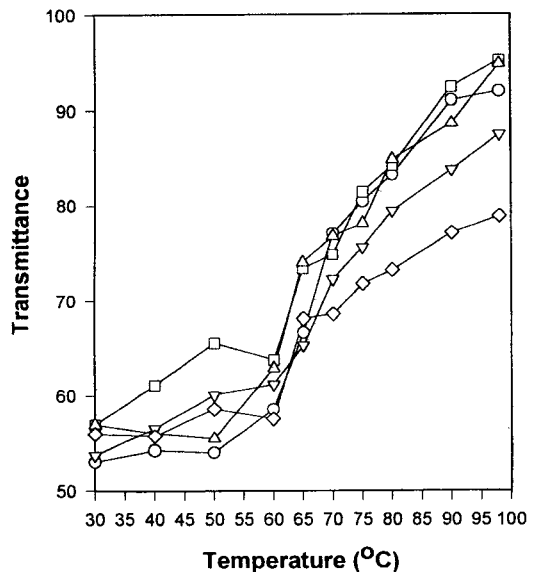


Fig. 1. Transmittance of 0.2% pastes of crosslinked potato starches.

○, native starch; □, 0.1 CL; △, 0.5 CL; ▽, 1.0 CL; ◇, 2.0 CL

자 전분의 호화온도가 가교결합 감자 전분보다 낮음을 알 수 있었다.

용해도 및 팽화력

가교결합 감자 전분의 용해도는 무처리 감자 전분에 비해 훨씬 낮았으며 치환도가 증가할수록 용해도가 감소하였다(Fig. 2). 무처리 감자 전분은 60°C까지 용해도의 증가가 완만하다가 60°C 이상에서 급격히 용해도가 증가하는 반면, epichlorohydrin을 0.1%, 0.5% 첨가한 가교결합 감자 전분은 70°C 이후 용해도가 약간 증가하였으나 무처리 감자 전분에 비해서는 낮았다. Epichlorohydrin을 1%, 2% 첨가한 가교결합 감자 전분은 온도에 따른 용해도의 증가가 크지 않았다. 즉 전분의 가교결합이 증가할수록 전분의 용해도가 감소함을 볼 수 있는데 이는 전분의 가교결합으로 전분 입자의 팽윤이 억제되어 입자의 용해도가 감소되기 때문으로 생각된다. 일반적으로 용해도가 증가하는 것은 전분의 직쇄상 부분이 용출되기 때문인데, Kasemsuwan과 Jane(14)은 큰 분자량의 아밀로오스가 아밀로펙틴과 가교화됨으로써 가용성 전분의 용출량이 감소한다고 하였다.

가교결합 감자 전분의 팽화력 또한 가교화도가 증가할수록 감소하는 경향을 보여 Hollinger 등(5)의 연구 결과와 일치함을 보여주었다(Fig. 3). 팽화력은 0.1%,

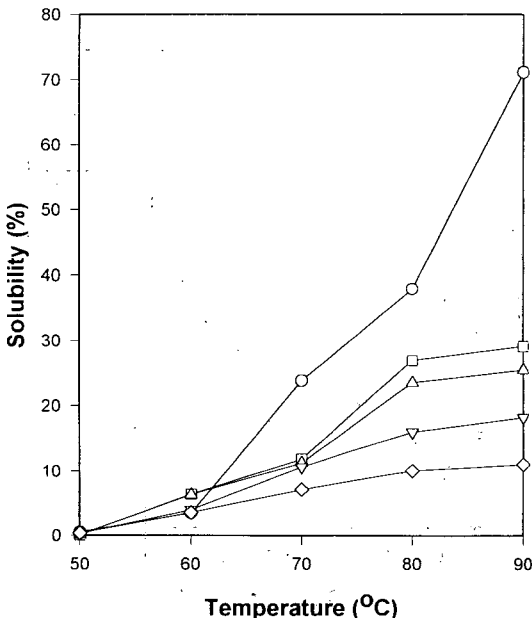


Fig. 2. Solubility of crosslinked potato starches. ○, native starch; □, 0.1 CL; △, 0.5 CL; ▽, 1.0 CL; ◇, 2.0 CL

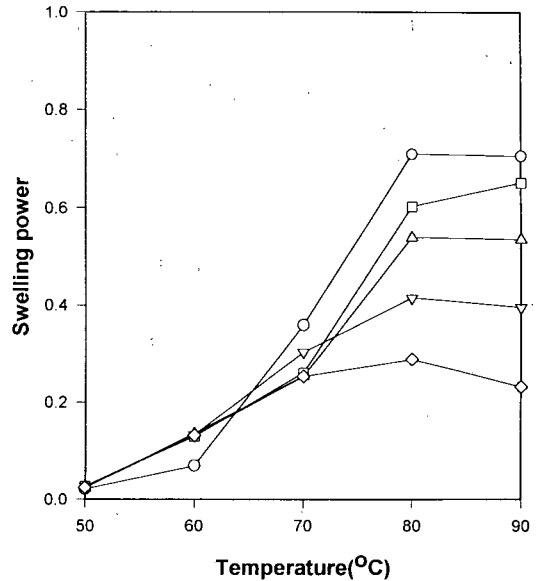


Fig. 3. Swelling power of crosslinked potato starches. ○, native starch; □, 0.1 CL; △, 0.5 CL; ▽, 1.0 CL; ◇, 2.0 CL

0.5% epichlorohydrin을 첨가한 가교결합 감자 전분에서 70°C 이후부터 큰 증가를 보였으나, 1%, 2% epichlorohydrin을 첨가한 가교결합 감자 전분은 온도가 증가함에 따라 약간만 증가하였다. 이는 분자사이에 형성된 가교결합으로 인해 고온에서의 가열에 저항성을 가지게 되어 전분 입자가 팽윤하는 것을 어렵게 만들었기 때문으로 사료된다. Leach 등(20)은 팽윤력의 증가는 온도가 상승함에 따라 입자내의 분자간 결합력이 약해지기 때문이고, 전분 입자내의 결합 정도가 강한 것은 팽윤에 강하게 저항한다고 하였다.

X-선 회절도

무처리 감자 전분과 가교결합 감자 전분의 X-선 회절도는 Fig. 4와 같다. 무처리 감자전분과 가교결합 감자 전분 모두 2θ 5.59, 14.4, 17.2, 22.2 등의 부근에서 피크가 나타나 Zobel(21)의 분류에 따라 전형적인 B형 전분에 속하였으나, 가교결합 감자 전분은 무처리 감자 전분에 비해 2θ 14.4, 17.2~17.5, 22, 24 근처에서 피크가 약해지는 것이 관찰되었다. 그러나 가교결합 감자 전분들간의 X-선 회절도에서는 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. Komiya 등(22)의 방법으로 측정된 상대결정화도 역시 무처리 감자 전분과 가교결합 감자 전분사이에 큰 차이가 없는 것으로 보아 전분의 가교결합은 전분의 결정성 영역에는 큰 변화를 미치지 않고 있는 것으로 추정되었다(Table 4).

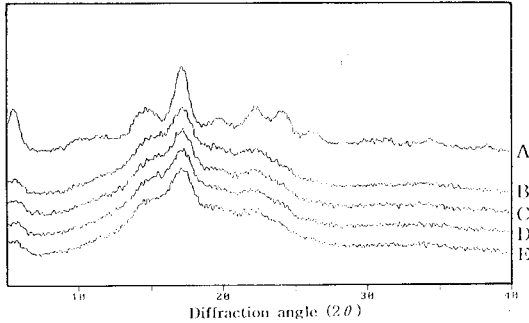


Fig. 4. X-ray diffraction of crosslinked potato starches. A, native starch; B, 0.1 CL; C, 0.5 CL; D, 1.0 CL; E, 2.0 CL

Table 4. Relative crystallinity of crosslinked potato starches

Characteristics	Type of starch				
	Native	0.1 CL	0.5 CL	1.0 CL	2.0 CL
Crystallinity(%) (Ac ¹ /(Ac+Aa ²))	39.59	38.15	39.39	39.68	38.11

¹)Ac: Crystalline area

²)Aa: Amorphous area

입자의 형태

주사전자현미경으로 관찰한 전분 입자의 형태는 Fig. 5에 나타나 있다. 가교결합 감자 전분의 입자 형태는 무처리 감자 전분의 입자 형태와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이는 전분을 가교결합시켜도 전분 입자의 표면 형태에는 영향을 주지 않았다고 한 다른 보고(19)와 일치한 결과로 2%의 고농도 epichlorohydrin 처리에도 전분입자가 손상을 받지 않았고 가교화도가 높아져도 입자형태에 변화가 생기지 않았음을 보여주었다.

요 약

감자 전분을 epichlorohydrin과 반응시켜 몰가교화도(MDC)가 0.137~3.333이 되는 가교결합 감자 전분을 제조하여 이들의 이화학적 성질들을 조사하였다. 사용한 epichlorohydrin의 양이 증가할수록 몰가교화도는 비례적으로 증가하였다. 가교결합 감자 전분의 보수력은 가교화도가 증가할수록 증가하였고 침색가는 감소하였다. DSC와 광투과도에 의한 호화양상에서 가교결합 감자 전분은 무처리 감자 전분에 비해 호화온도가 높았으나 가교결합 감자 전분들 간에는 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. 용해도와 팽화력은 가교결합 감자 전분의 치환도가 증가할수록 감소하였다. X-선 회절도와 주사전자현미경으로부터 전분의 가교결합은 결

정성 영역에는 큰 변화를 미치지 않고 전분입자의 형태에도 영향을 미치지 않았음이 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 농림수산특정연구사업과제(295035-3) 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문 헌

- Rutenberg, M. W. and Solarek, D. : Starch derivatives: production and uses. In "Starch Chemistry and Technology" 2nd ed., Whistler, R. L., Bemiller, J. N. and Paschall, E. F.(eds.), Academic Press, New York, p.324, p.326, p.331(1984)
- Wurzburg, O. B. : Cross-linked starches. In "Modified starches: properties and uses" Wurzburg, O. B.(ed.), CRS Press, Florida, p.46, p.51(1987)
- Yook, C., Pek, U. and Park, K. : Gelatinization behaviours and gel properties of hydroxypropylated and cross-linked corn starches. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **24**, 70(1992)
- Jane, T., Xu, A., Radosavljevic, M. and Seib, P. A. : Location of amylose in normal starch granules. I. Susceptibility of amylose and amylopectin to cross-linking reagents. *Cereal Chem.*, **69**, 405(1992)
- Hollinger, G., Kuniak, L. and Marchessault, R. H. : Thermodynamic aspects of gelatinization and swelling of crosslinked starch. *Biopolymers*, **13**, 879(1974)
- Keer, R. W. and Cleveland, F. C. Jr. : Process for the preparation of distarch phosphate and the resulting product. *U.S. Patent*, 2,801,242(1957)
- Leach, H. W. and Schoch, T. J. : Structure of the starch granule. III. Solubilities of granular starches in dimethyl sulfoxide. *Cereal Chem.*, **39**, 318(1962)
- Chabot, J. F., Hood, L. F. and Allen, J. E. : Effect of chemical modifications on the ultrastructure of corn, waxy maize, and tapioca starches. *Cereal Chem.*, **53**, 85(1976)
- Lee, S., Pyun, Y., Cho, H., Yu, J. and Lee, S. : Flow behaviors of native and gelatinized rice starch solutions. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **16**, 29(1984)
- Hamerstrand, G. E., Hofretter, B. T. and Mehlretter, C. L. : Determination of the extent of reaction between epichlorohydrin and starch. *Cereal Chem.*, **37**, 519(1960)
- Bae, S., Lee, S. and Kim, M. : Physicochemical properties of potato starches hydroxypropylated with propylene oxide. *J. East Asian Diet. Life*, **7**, 519(1997)
- Gilbert, G. A. and Spragg, S. P. : Iodometric determination of amylose. In "Methods in carbohydrate chemistry" Whistler, R. L.(ed.), Academic Press, New York, Vol. 4, p.168(1964)
- Schoch, T. J. : Swelling power and solubility of granular starches. In "Methods in carbohydrate chemistry" Whistler, R. L.(ed.), Academic Press, New York, Vol. 4, p.106(1964)

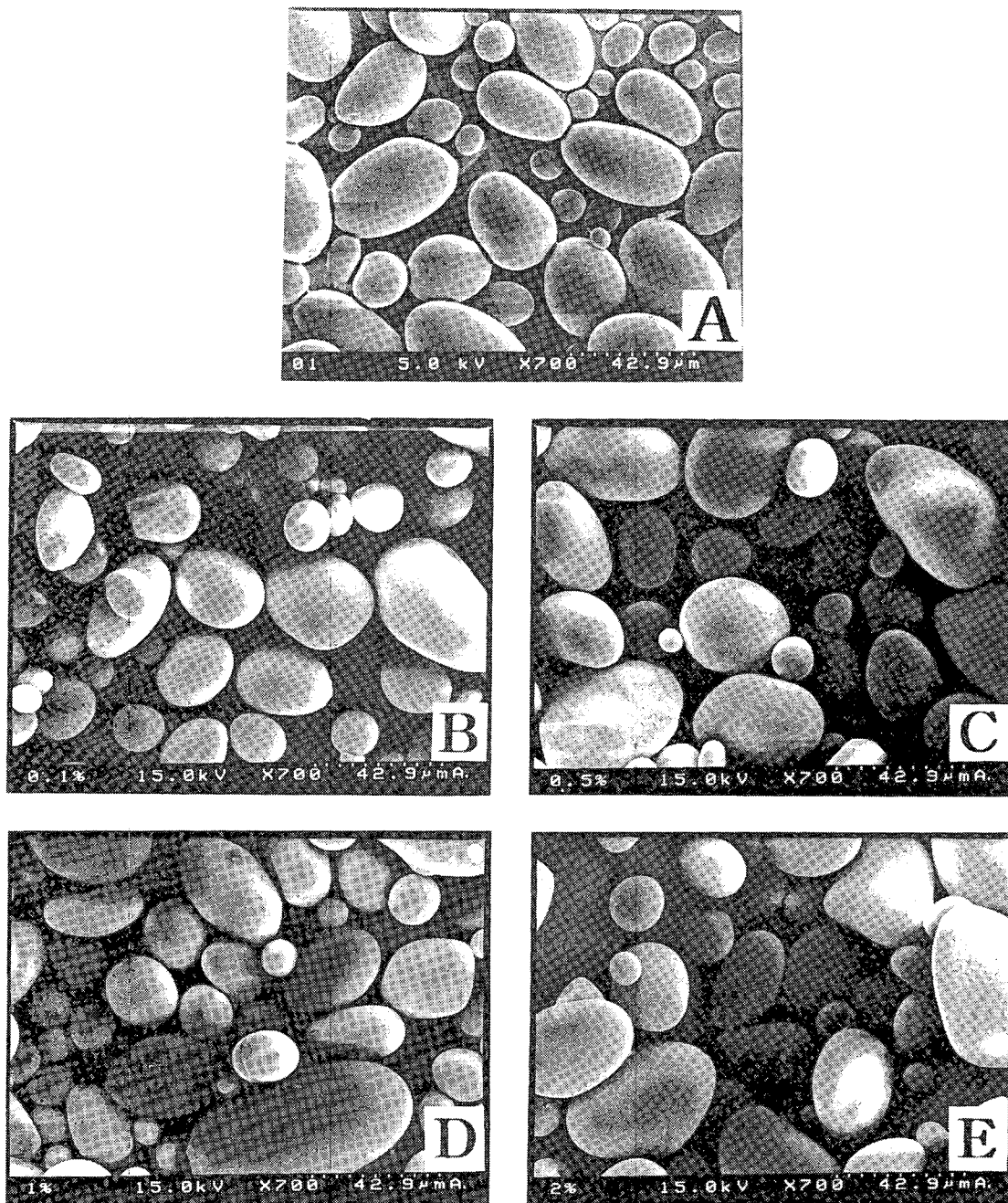


Fig. 5. Scanning electron micrographs($\times 700$) of crosslinked potato starches. A, native starch; B, 0.1 CL; C, 0.5 CL; D, 1.0 CL; E, 2.0 CL

14. Kasemsuwan, T. and Jane, J.: Location of amylose in normal starch granules. II. Locations of phosphodiester cross-linking revealed by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. *Cereal Chem.*, **71**, 282(1994)
15. Roberts, H. J. : Nondegradative reactions of starch. In "Starch chemistry and technology" Whistler, R. L. and Paschall, E. F.(eds.), Academic Press, New York, Vol. 1, p.482(1965)
16. Kim, H. and Lee, Y. : Physicochemical properties of crosslinked potato starch. *Korean J. Food Sci. Technol.*, **28**, 573(1996)
17. Lim, S. and Seib, P. A. : Preparation and pasting pro-

- perties of wheat and corn starch phosphate. *Cereal Chem.*, **70**, 137(1993)
18. Rasper, V. F. and Deman, J. M. : Effect of granule size of substituted starches on the rheological character of composite doughs. *Cereal Chem.*, **57**, 331(1980)
 19. Kartha, K. P. R., Srivastava, H. C. and Ahmedabad : Reaction of epichlorohydrin with carbohydrate polymers. part II. Starch reaction mechanism and physico-chemical properties of modified starch. *Stärke*, **37**, 297(1985)
 20. Leach, H. W., Mccowen, L. D. and Schoch, T. J. : Structure of the starch granule. I. Swelling and solubility-pattern of various starches. *Cereal Chem.*, **36**, 544(1959)
 21. Zobel, H. F. : X-ray analysis of starch granular starches. In "*Methods in carbohydrate chemistry*" Whistler, R. L.(ed.), Academic Press, New York, Vol. 4, p.109(1964)
 22. Komiya, T., Yamada, T. and Nara, S. : Crystallinity of acid treated corn starch. *Stärke*, **39**, 308(1987)

(1998년 10월 1일 접수)