(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월02일
(11) 등록번호 10-1467907
(24) 등록일자 2014년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A23L 1/0522 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0059298
(22) 출원일자 2013년05월24일
심사청구일자 2013년05월24일
(56) 선행기술조사문헌
JP10507790 A*
JP06100603 A
KR1019970042599 A
KR100893571 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
백무열
경기도 성남시 분당구 중앙공원로 17 시범한양아파트 320-401
장윤제
경기 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 식품생명공학과 (서천동, 경희대학교)
김병용
경기 용인시 수지구 신봉2로 72, 218동 703호 (신봉동, 신LG자이2차아파트)
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 하혜경

(54) 발명의 명칭 **초고압을 이용한 양성 전분의 제조 방법**

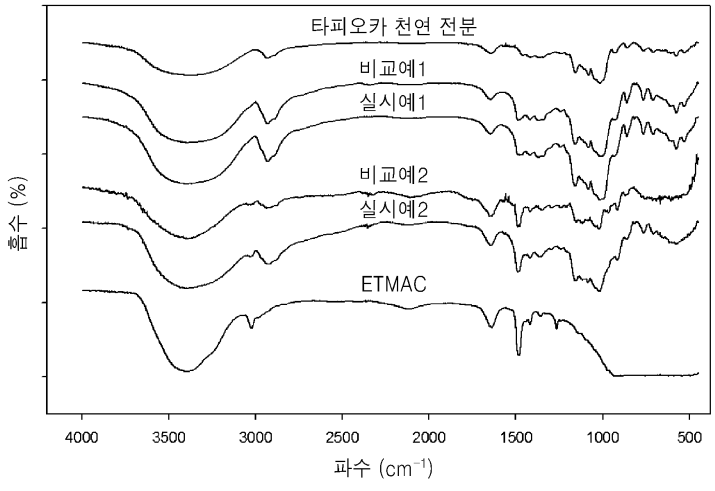
(57) 요 약

본 발명은 양성화제를 포함하는 전분 현탁액을 준비하는 단계;

상기 전분 현탁액에 초고압을 처리하는 단계;및

상기 초고압 처리된 전분 현탁액으로부터 양성 전분을 수득하는 단계를 포함하는 양성 전분의 제조 방법에 대한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20111528
부처명 한국연구재단
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 일반연구자지원사업
연구과제명 초고압기술을 이용한 약물/영양소 전달 시스템 연구
기 여 율 1/1
주관기관 경희대학교
연구기간 2011.09.01 ~ 2014.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

양성화제를 포함하는 전분 현탁액을 준비하는 단계;

상기 전분 현탁액에 초고압을 처리하는 단계;및

상기 초고압 처리된 전분 현탁액으로부터 양성 전분을 수득하는 단계를 포함하며,

이 때, 상기 전분 현탁액은 전분 건조중량 100 중량부에 대하여 물을 150 내지 600 중량부 포함하는, 양성 전분의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 전분 현탁액의 준비 단계는 증류수에 양성화제 및 전분을 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

전분 건조중량 100 중량부에 대하여 상기 양성화제는 150 내지 300 중량부 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 전분 현탁액에 반응 개시제를 추가로 첨가하여 초고압을 처리하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 양성화제를 첨가하기 전 또는 첨가한 후 상기 반응 개시제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 반응 개시제는 염기인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 염기 처리를 통하여 전분 현탁액의 pH를 pH 9.5 ~ 13으로 만드는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 초고압 처리 단계는 전분 현탁액에 90 ? 1000 MPa의 압력을 가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 초고압 처리 단계는 초고압을 30초 ~ 60 분간 처리하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 초고압 처리 단계는 압력 전달 매개로서 물을 이용하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서,

상기 양성 전분의 수득 단계는 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 수행하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초고압을 이용하여 양성 전분을 제조하는 방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전분은 옥수수, 감자, 고구마, 타피오카 등의 식물에서 얻어지는 거대 생체 고분자로, 인류가 섭취하는 열량의 70~80%를 공급한다.

[0003] 천연 전분은 물에 용해되지 않고, 불안정한 겔의 형태를 형성하려는 특징 때문에 이용하는데 제한이 있다. 천연 전분을 보다 유용하게 이용하기 위하여 물리적 또는 화학적 변성을 통해서 새로운 물성을 가진 변성 전분을 만드는데, 이러한 변성 전분들에는 초산 전분(한국등록특허 제 10-0893568호), 하이드록시프로필화 전분(한국등록특허 제 10-0887699호), 가교화 전분, 양성 전분 등이 있다.

[0004] 본 발명자들은 양성 전분의 제조 방법을 개선시키기 위하여 연구하던 중, 초고압을 이용 시, 특정 물성을 갖는 양성 전분을 효율적으로 제조할 수 있는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 양성 전분의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 초고압을 이용한 양성 전분의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0007] 본 발명의 방법을 이용하면 양성 전분의 제조 시간을 현저히 단축할 수 있으며, 제조된 양성 전분의 치환도도 높은 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 타피오카 양성 전분의 FT-IR 분석 결과이다.

도 2는 옥수수 양성 전분의 FT-IR 분석 결과이다.

도 3은 타피오카 및 옥수수 천연 전분의 호화 특성 분석 결과이다.

도 4는 입자가 유지되는 양성 전분들의 호화 특성 분석 결과이다.

도 5는 입자가 파괴된 양성 전분들의 호화 특성 분석 결과이다.

도 6은 양성 전분의 X 선 회절도이다.

도 7은 타피오카 양성 전분의 용해도를 나타낸다.

도 8은 옥수수 양성 전분의 용해도를 나타낸다.

도 9는 타피오카 양성 전분의 팽윤력을 나타낸다.

도 10은 옥수수 양성 전분의 팽윤력을 나타낸다.

도 11은 타피오카 양성 전분의 농도에 따른 응집력 변화를 나타낸다.

도 12는 옥수수 양성 전분의 농도에 따른 응집력 변화를 나타낸다.

도 13은 타피오카 양성 전분의 시간에 따른 응집력 변화를 나타낸다.

도 14는 옥수수 양성 전분의 시간에 따른 응집력 변화를 나타낸다.

도 15는 양성 전분의 SEM 사진 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 본 발명은,

[0010] 양성화제를 포함하는 전분 현탁액을 준비하는 단계;

[0011] 상기 전분 현탁액에 초고압을 처리하는 단계;및

[0012] 상기 초고압 처리된 전분 현탁액으로부터 양성 전분을 수득하는 단계를 포함하는 양성 전분의 제조 방법에 대한 것이다.

[0013] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[0014] 전분 현탁액의 준비 단계

[0015] 양성화제를 포함하는 전분 현탁액을 준비하는 단계는 증류수에 양성화제 및 전분을 첨가하여 수행한다. 이 때, 전분 현탁액에 반응 개시제를 추가로 첨가한 후 초고압 처리를 하게 된다.

[0016] 상기 전분 현탁액은 전분 건조중량 100 중량부에 대하여 물을 150 내지 600 중량부 포함한다. 물이 150 중량부 미만으로 첨가될 경우 전분 현탁액의 점도가 너무 높아지거나 전분 입자 사이에 적절한 물의 양이 부족하여 치환반응인 양성화 반응이 이루어지기 어려워질 수 있고, 물이 600 중량부를 초과하는 경우 전분 현탁액의 농도가 너무 낮아져 양성화 반응성 및 효율이 낮아질 수 있다.

[0017] 또한 상기 전분 건조중량 100 중량부에 대하여 상기 양성화제는 150 내지 300 중량부 첨가한다. 양성화제가 150 중량부 미만으로 첨가될 경우 양성화 반응이 충분히 일어나지 못할 수 있으며, 양성화제가 300 중량부를 초과할 경우 양성화제의 양 대비 반응 효율이 경제적이지 못하다. 상기 양성화제는 일반적인 양성화제이면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예컨대, 본 발명의 양성화제는 양전하(Positive charge)을 띠고 있는 아미노(amino)기, 이미노(imino)기, 술폰산 암모늄, 인산염(Phosphonium)기 등을 포함하는 화합물이 될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 양성화제는 (4-클로로부텐-2)-트리메틸암모늄 클로라이드[(4-chlorobutene-2)-trimethylammonium chloride], 2-디에틸아미노에틸 클로라이드(2-diethylaminoethyl chloride), 2,3-(에폭시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드[2,3-(epoxylpropyl)trimethyl ammonium chloride], (3-클로로-2-하이드록시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드 [(3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethyl ammonium chloride] 등이 될 수 있으며, 바람직하게는 2,3-(에폭시프로필)트리메틸 암모늄 클로라이드이다.

[0018] 본 발명은 전분 현탁액에 반응 개시제를 추가로 첨가하는데, 상기 반응 개시제는 양성화 반응을 시작시킨다. 상기 반응 개시제는 염기인 것이 바람직하며, 예컨대, 수산화나트륨, 황산암모늄, 3차 아민류 등이 될 수 있다.

[0019] 상기 반응 개시제는 전분 현탁액의 pH가 9.5 ~ 13이 될 때까지 첨가하며, 바람직하게는 전분 현탁액이 pH 11 ~ 12가 될 때까지 첨가한다. 전분 현탁액의 pH가 9.5 ~ 13일 때, 양성화 반응의 효율이 가장 높다.

[0020] 이 때, 상기 양성화제를 전분 현탁액에 첨가하기 전 또는 첨가한 후에 상기 반응 개시제를 첨가할 수 있으며, 이는 사용자가 적절히 선택할 수 있을 것이다.

[0021] 본 발명은 양성화제, 반응 개시제가 첨가된 전분 현탁액을 제조하고, 여기에 초고압 처리를 하여 양성화 반응을 시킨다. 이 때, 상기 전분 현탁액의 제조 온도를 조절함으로써 그 결과 제조되는 양성 전분의 특성을 조절할 수 있다. 즉, 전분 현탁액을 상온에서 제조하여 전분의 입자 구조를 유지시키는 경우, 팽윤력이 높으며, 전분 간 응집력이 강한 양성 전분을 제조할 수 있다. 한편, 전분 현탁액을 고온에서 제조하여 전분의 입자 구조를 파괴시키는 경우, 용해도가 높은 양성 전분을 제조할 수 있다. 상기 고온은 전분의 입자 구조를 파괴시키는 온도를 가리키며, 구체적으로 45 ~ 80 ℃이고, 바람직하게는 55~70 ℃이다. 당업자는 필요에 따라 전분 현탁액의 온도를 조절함으로써 적절한 양성 전분을 수득할 수 있다.

[0022] 초고압 처리

[0023] 본 발명은 양성화제, 반응 개시제가 첨가된 전분 현탁액을 초고압 처리하여 양성화 반응을 시킨다.

[0024] 상기 초고압 처리는 30초 ~ 60 분간 전분 현탁액에 90 ? 1000 MPa의 압력을 가하여 수행하며, 바람직하게는 30초 ~ 30 분 간 100 ~ 700 MPa의 압력을 가하여 수행하고, 더욱 바람직하게는 1분 ~ 20분 간 200 ~ 500 MPa의 압력을 가하여 수행한다. 이 때, 압력 전달 매개로는 물을 이용하며, 상기 초고압 처리는 상온에서 수행하는 것이 효율적이다.

[0025] 상온이 아닌 상온보다 고온 또는 저온에서 초고압 처리를 할 수도 있으나, 그 경우 별도의 가열장치 또는 냉각장치가 필요하며, 온도를 조절하는 비용 및 노력 대비 양성화 반응 효율이 유의하게 증가하지 않는다. 초고압 처리 시간이 30 초 미만인 경우 양성화 반응이 충분히 일어나기 전에 초고압 처리가 완료될 수 있으며, 초고압 처리 시간이 60분을 초과하는 경우 소요 시간 대비 반응의 효율이 낮아진다.

[0026] 본 발명에 따라, 30초 ~ 60 분간 전분 현탁액에 90 ? 1000 MPa의 압력을 가하여 초고압 처리를 하는 경우, 양성화 반응이 충분히 일어나면서도 반응 시간이 짧은 장점이 있어 산업적 규모로 생산 시 유용하다.

[0027] 양성 전분의 수득

[0028] 상기 초고압 처리를 통하여 생성된 양성 전분은 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 수득한다.

[0029] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예 및 실험예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예 및 실험예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예 및 실험예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0030] 재료 및 방법

[0031] 타피오카 천연 전분 및 옥수수 천연 전분은 시중에서 판매되는 것을 구입하여 사용하였다.

[0032] <실시예 1>

[0033] 증류수 41.32g에 양성화제인 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETMAC)를 38.27g 첨가하였다. 상기 양성화제가 첨가된 혼합액에 타피오카 전분 20g을 첨가하여 전분 현탁액을 제조하였다. 전분 현탁액의 pH가 11.5가 될 때까지 10% NaOH를 첨가하였다. 상기 양성화제가 첨가된 전분 현탁액을 플라스틱 파우치팩에 넣어 밀봉한 후, 균일하게 흔들어 준 후, 전분 현탁액이 담긴 플라스틱 파우치팩을 초고압 장치에 넣고 압력 전달 매개로서 증류수를 이용하여 상온(25℃), 500 MPa에서 10분간 압력을 가하여 주었다. 초고압 처리후 시료는 전분 고형분 대비 3배의 이소프로판올로 수회 세척하고 건조시켜 분쇄하여 입자 구조가 유지된 양성전분을 얻었다.

[0034] <실시예 2>

[0035] 타피오카 전분 20g에 증류수 90g을 첨가하여 전분 현탁액을 제조하였다. 여기에 10% NaOH를 10g을 첨가하여, pH를 pH 9.5~13 이내로 조절하였다. 60℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 양성화제인 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETMAC)를 45g 첨가하였다. 상기 양성화제가 첨가된 전분 현탁액을 플라스틱 파우치팩에 넣어 밀봉한 후, 균일하게 흔들어 준 후, 전분 현탁액이 담긴 플라스틱 파우치팩을 초고압 장치에 넣고 압력 전달 매개로서 증류수를 이용하여 상온(25℃), 500 MPa에서 10분간 압력을 가하여 주었다. 초고압 처리후 시료는 전분 고형분 대비 3배의 이소프로판올로 수회 세척하고 건조시켜 분쇄하여 입자 구조가 파괴된 양성전분을 얻었다.

[0036] <실시예 3>

[0037] 타피오카 전분 대신 옥수수 전분을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 입자 구조가 유지된 양성전분을 제조하였다.

[0038] <실시예 4>

[0039] 타피오카 전분 대신 옥수수 전분을 사용한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 입자 구조가 파괴된 양성전분을 제조하였다.

[0040] <비교예 1>

[0041] 증류수 41.32g에 양성화제인 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETMAC)를 38.27g 첨가하였다. 상기 양성화제가 첨가된 혼합액에 타피오카 전분 20g을 첨가하여 전분 현탁액을 제조하였다. 전분 현탁액의 pH가

11.5가 될 때까지 10% NaOH를 첨가하였다. 25℃에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 시료는 전분 고형분 대비 3배의 이소프로판올로 수회 세척하고 건조시켜 백색 분말 상태의 입자 구조가 유지된 양성전분을 얻었다.

[0042] <비교예 2>

[0043] 타피오카 전분 20g에 증류수 90g을 첨가하여 전분 현탁액을 제조하였다. 10% NaOH를 10g을 첨가하였다. 60℃에서 1시간 동안 반응시켰다. 양성화제인 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride (ETMAC)를 45g 첨가하였다. 양성화제를 첨가한 전분 현탁액을 60℃에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응 후 시료는 전분 고형분 대비 3배의 이소프로판올로 수회 세척하고 건조시켜 분쇄하여 입자 구조가 파괴된 양성전분을 얻었다.

[0044] <비교예 3>

[0045] 타피오카 전분 대신 옥수수 전분을 사용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 입자 구조가 유지된 양성전분을 제조하였다.

[0046] <비교예 4>

[0047] 타피오카 전분 대신 옥수수 전분을 사용한 것을 제외하고 비교예 2와 동일한 방법으로 입자 구조가 파괴된 양성전분을 제조하였다.

[0048] <실험예 1> 양성 전분의 치환도

[0049] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 양성 전분의 치환도 및 마이크로킬달법을 이용하여 질소함량을 구하였다. 치환도(DS, degree of substitution)는 양성 전분에 양성화제가 얼마나 치환되었는지 확인하기 위한 것으로, 하기 식 1에 따라 계산하였다.

[0050] <식 1>

[0051] 치환도=(162 X 질소함량%)/{1400 ? (151.5 X 질소함량%)}

[0052] 그 결과, 천연 전분에서의 질소함량은 타피오카 전분보다 옥수수 전분에서 높았지만 치환 반응이 끝난 양성 전분에서는 타피오카 전분에서 질소함량이 더 높게 나왔다. 이를 통해 타피오카 양성전분이 더 높은 치환도를 갖는 것을 볼 수 있다.

[0053] 한편, 상압에서 제조한 양성 전분의 경우, 입자 구조가 파괴된 양성 전분의 치환도(비교예 2 및 비교예 4)가 입자 구조가 유지된 양성 전분보다 높은 것을 알 수 있다(비교예 1 및 비교예 3). 이는 입자 구조가 파괴된 양성 전분은 더 많은 양성화제와 반응할 수 있는 반면, 입자 구조가 유지된 양성 전분의 경우 양성화제와 반응하는 부분이 상대적으로 적기 때문에 질소함량과 치환도가 낮은 것이다.

[0054] 또한 입자 구조를 유지하고 있는 양성 전분들 중에서도, 상압에서 제조한 양성 전분의 경우(비교예 1 및 3) 초고압에서 제조한 양성 전분(실시예 1 및 3)보다 치환도가 약간 낮았다.

[0055] 입자 구조가 파괴된 양성 전분들의 경우, 상압에서 제조한 양성 전분(비교예 2 및 4)이 초고압에서 제조한 양성 전분(실시예 2 및 4)보다 치환도가 훨씬 낮았다(표 1).

표 1

[0056]

전분 형태		전분(g)	물(g)	NaOH (g)	ETMAC (60%)(g)	질소함량 (%)	치환도
타피오카	천연 전분					0.09 ± 0.03	0.00 ± 0.00

	실시예 1	20.00	41.32	0.10	38.27	1.56 ± 0.13	0.22 ± 0.02
	실시예 2	20.00	99.00	1.00	45.00	4.18 ± 0.04	0.88 ± 0.02
	비교예 1	20.00	41.32	0.10	38.27	1.81 ± 0.11	0.26 ± 0.02
	비교예 2	20.00	99.00	1.00	45.00	5.40 ± 0.00	1.50 ± 0.00
옥수수	천연 전분					0.12 ± 0.00	0.00 ± 0.00
	실시예 3	20.00	41.32	0.10	38.27	1.65 ± 0.23	0.23 ± 0.04
	실시예 4	20.00	99.00	1.00	45.00	2.62 ± 0.03	0.42 ± 0.01
	비교예 3	20.00	41.32	0.10	38.27	1.71 ± 0.12	0.24 ± 0.02
	비교예 4	20.00	99.00	1.00	45.00	4.58 ± 0.27	1.05 ± 0.12

[0057] <실험예 2> 양성 전분의 FT-IR 분석

[0058] 타피오카와 옥수수의 천연 전분, 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 양성 전분들에 대하여 ETMAC의 FT-IR 분석을 하였다. FT-IR 분석은 Spectrum One System (Perkin-Elmer)을 사용하며 브롬화칼륨 정제법을 이용하였다.

[0059] 도 1(타피오카 전분) 및 도 2(옥수수 전분)의 ETMAC의 결과를 보면, 1480 cm-1에서 피크가 있는데 이것은 C-N 결합에 의해 나타나는 것이다. 반면에 타피오카와 옥수수의 천연 전분에서는 1480cm-1에서 피크가 나타나지 않는다. 타피오카와 옥수수 양성전분들은 모두 천연 전분과 유사한 패턴을 보이고 있으나 1480cm-1부근에서 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이는 양성전분이 전분을 백본(backbone)으로 하였기 때문에 유사한 것이며, 치환된 ETMAC으로 인하여 추가적인 피크가 나타나는 것이다. 또한 타피오카 및 옥수수 모두 상압에서 제조한 양성 전분(비교예들)과 초고압 처리 방법으로 제조한 양성 전분(실시예들)에서 FT-IR 결과는 차이를 보이지 않고 유사한 형태를 나타내는 것을 알 수 있다.

[0060] <실험예 3> 양성 전분의 호화 특성

[0061] 타피오카와 옥수수의 천연 전분, 상기 실시예들 및 비교예들의 양성 전분의 호화 특성을 Rapid Visco Analyzer (RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, 호주)를 이용하여 측정하였다.

[0062] 이를 구체적으로 살펴 보면, 알루미늄 용기에 샘플과 증류수를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다. 50℃로 맞춘 RVA에서 1분간 빠른 속도로 교반한 다음, 분당 12℃씩 95℃까지 가열하고 95℃에서 2.5분간 유지시킨 후 50℃로 냉각시켜 2분간 유지시키면서 호화특성을 관찰하였다.

[0063] 천연 전분의 RVA 호화 커브를 보면, 호화개시온도가 70℃ 인 것을 관찰할 수 있다(도 3). 입자를 유지하고 있는 양성 전분의 경우, 천연 전분과는 다르게 온도가 증가함에 따라 점도가 감소하고, 온도가 다시 감소하면 점도가 증가하는 경향을 나타낸다(도 4). 또한 입자가 파괴된 양성 전분은 60℃의 열처리 과정을 거치면서 이미 호화가 되어 호화 특성이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다(도 5). 그리고 초고압을 이용하여 제조한 양성 전분과 일반적인 방법으로 제조한 양성 전분의 호화특성에는 차이가 없음을 관찰할 수 있다.

[0064] <실험예 4> 양성 전분의 X-선 회절도 측정

[0065] 천연 전분, 상기 실시예들 및 비교예들의 양성 전분의 ETMAC의 X-선 회절도를 X-선 회절분석기(D8 Advance, Bruker)를 사용하여 타겟: Cu-Ka, 전압: 40 kV, 전류: 300 mA의 조건으로 주사각도는 (2Θ) 3.5~40? 까지 5? /min (0.02? 스텝)으로 회절하여 X-선 회절 양상을 관찰하고, Nara와 Komiya [Nara S, Komiya T. Studies on the relationship between water saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. Starch, 35: 407-410 (1983)]의 방법에 따라 무정형 부분의 면적(Aa)을 결정화부분의 면적(Ac)으로 나눈 상대적 결정화도를 구했다.

[0066] 그 결과, 입자를 유지하고 있는 양성 전분의 경우 전분 입자의 결정형 부분 중 일부가 손상되어 결정화도가 천연 전분보다 감소하는 경향으로 나타났다. 그러나 입자가 파괴된 양성 전분의 경우 60℃의 열처리 과정을 거치면서 결정형 영역이 모두 파괴되고 무정형 영역만이 남아있는 것이 관찰되었다.

[0067] 초고압을 이용하여 제조한 양성 전분과 상압에서 제조한 양성 전분의 결정화도를 비교해보면, 타피오카와 옥수수 전분 모두 초고압을 이용한 양성 전분이, 상압을 이용한 양성 전분보다 결정화도가 더 높은 것을 볼 수 있다

(도 6, 표 2).

표 2

[0068]

전분 형태		상대적 결정화도
타피오카	천연 전분	10.59 ± 0.64
	실시예 1	8.64 ± 0.31
	실시예 2	0
	비교예 1	8.31 ± 1.17
	비교예 2	0
옥수수	천연 전분	9.64 ± 0.33
	실시예 3	8.28 ± 0.83
	실시예 4	0
	비교예 3	7.62 ± 0.01
	비교예 4	0

[0069] <실험예 5> 양성 전분의 용해도 및 팽윤력

[0070] 양성 전분들이 물에 어느 정도 용출 및 용해되는지 여부(용해도) 및 전분 입자가 팽윤하여 터지기 전까지 최대로 수을 흡수할 수 있는 능력(팽윤력)을 시험하였다. 이는 천연 전분, 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조된 양성 전분의 용해도와 팽윤력을 Schoch의 방법[Schoch T. J. Swelling power and solubility of granular starches. In Methods of Carbohydrate Chemistry. Whistler RL. Ed. Academic Press, New York, U.S.A., 4: 106 (1964)]을 변형하여 측정하여 수행하였다. 즉, 전분 0.5 g을 30 ml의 증류수에 분산시켜 30~90℃까지 20℃ 간격으로 30분간 가열하고 3,000 rpm으로 60분간 원심분리하였다. 그 후 상등액을 120℃에서 4 시간 이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후, 하기 식 2 및 3에 의하여 용해도 및 팽윤력을 각각 구하였다.

[0071] <식 2>

[0072] 용해도(%) = (가용성 전분 무게 X 100) /(시료 건조 무게)

[0073] <식 3>

[0074] 팽윤력 = (침전물의 무게 X 100) / {시료 건조 무게 X (100 ? 용해도%)}

[0075] 그 결과, 천연 전분의 경우, 50℃까지는 용해도에 큰 차이가 없지만 그 이상으로 온도가 증가할 경우 용해도가 급격하게 증가하는 경향을 보였다. 입자가 유지되고 있는 양성 전분과 입자가 파괴된 양성 전분 모두 천연 전분과는 달리 온도의 영향을 받지 않고 30℃부터 90℃까지 유사한 용해도를 갖는 것으로 관찰되었다. 또한 입자가 유지된 양성 전분의 경우, 파괴된 양성 전분보다 낮은 용해도를 보였다.

[0076] 천연 타피오카 전분의 경우 온도가 90℃까지 증가했을 때 용해도가 40%까지 증가하였다. 한편, 입자가 파괴된 양성 전분의 용해도는 입자가 유지되고 있는 양성 전분의 용해도보다 높았다(도 7).

[0077] 천연 옥수수 전분의 경우 온도가 90℃까지 증가했을 때 용해도가 22%까지 증가하였다. 또한 입자가 파괴된 양성 전분은 타피오카 양성 전분과 마찬가지로 용해도가 온도에 크게 영향을 받지 않은 반면, 입자가 유지되고 있는 양성 전분은 온도가 50℃ 이상으로 증가할수록 용해도가 증가하는 경향을 보였다(도 8).

[0078] 한편, 팽윤력의 경우, 천연 전분은, 50℃까지는 팽윤력에 큰 차이가 없지만 그 이상으로 온도가 증가할 경우 팽윤력이 증가하는 경향을 보였다. 입자구조가 파괴된 양성 전분과 입자를 유지하고 있는 양성 전분의 팽윤력은 천연 전분과는 달리 온도의 영향을 받지 않고 30℃부터 90℃까지 유사한 것이 관찰되었다.

[0079] 타피오카 전분의 경우, 천연 전분은 온도가 90℃까지 증가했을 때 팽윤력이 40%까지 증가하였다. 반면, 양성 전분은 팽윤력이 온도에 크게 영향을 받지 않았으며, 입자가 유지된 양성 전분의 팽윤력이 입자가 파괴된 양성 전분보다 높았다(도 9).

[0080] 옥수수 전분의 경우, 천연 전분은 온도가 90℃까지 증가했을 때 팽윤력이 17%까지 증가하였다. 양성 전분의 경우, 타피오카 양성 전분과 마찬가지로 팽윤력이 온도에 크게 영향을 받지 않았으며, 입자가 유지된 양성 전분의 팽윤력이 입자가 파괴된 양성 전분보다 높았다(도 10).

[0081] <실험예 6> 양성 전분의 응집력

[0082] 천연 전분 및 양성 전분의 농도에 따른 응집력을 Xie의 방법[Chenxin Xiea, Yujun Fenga, Weiping Caoa, Yu Xiaa, Zhiyong Lua. Novelbiodegradableflocculating agents prepared by phosphate modification of Konjac. Carbohydrate Chemistry. (2007)]을 변형하여 측정하였다. 1% kaolin 분산액을 제조하여 5분간 빠른 속도로 교반시킨 후, 천연 전분, 입자가 파괴된 양성 전분 및 입자를 유지하고 있는 양성 전분을 10~100 ppm의 농도로 첨가하고, 2분간 300 rpm으로 교반하였다. 교반속도를 180 rpm으로 낮추어 5분간 교반을 한 후에 침전을 위하여 교반을 정지하였다. 1~10분 동안 침전시킨 용액의 상등액을 취하여 분광광도계(UV-1200 spectrophotometer, Labentech, Korea)를 이용하여 투과율을 측정하였다.

[0083] 그 결과, 천연 타피오카 전분의 경우 첨가량이 증가할수록 투과도가 증가하지만 50 ppm 이상으로 첨가하면 투과도가 감소하는 경향이 관찰되었다. 한편, 타피오카 양성 전분의 경우 첨가량이 증가할수록 투과도가 증가하는 경향을 보인다. 입자가 유지되고 있는 양성 전분은 100 ppm을 첨가했을 때 투과도가 93%까지 증가하였다(도 11).

[0084] 천연 옥수수 전분의 경우 첨가량이 증가할수록 투과도가 감소하는 경향을 보인다. 입자를 유지하고 있는 양성 전분(실시예 3 및 비교예 3)의 경우 첨가량이 10, 50 및 100 ppm으로 증가할수록 투과도가 증가하였으며, 입자가 파괴된 양성 전분(실시예 4 및 비교예 4)보다 높은 투과도를 나타내는 것을 관찰할 수 있다(도 12).

[0085] 한편, 전분의 농도를 100 ppm으로 하여 시간의 영향에 따른 양성 전분의 응집력을 평가한 결과, 천연 전분을 첨가하였을 경우, 아무 전분도 넣지 않은 경우보다 낮은 투과도를 나타내었다. 침전 시간이 3분이면 거의 모든 침전이 일어난 것을 관찰할 수 있었다(도 13 및 도 14).

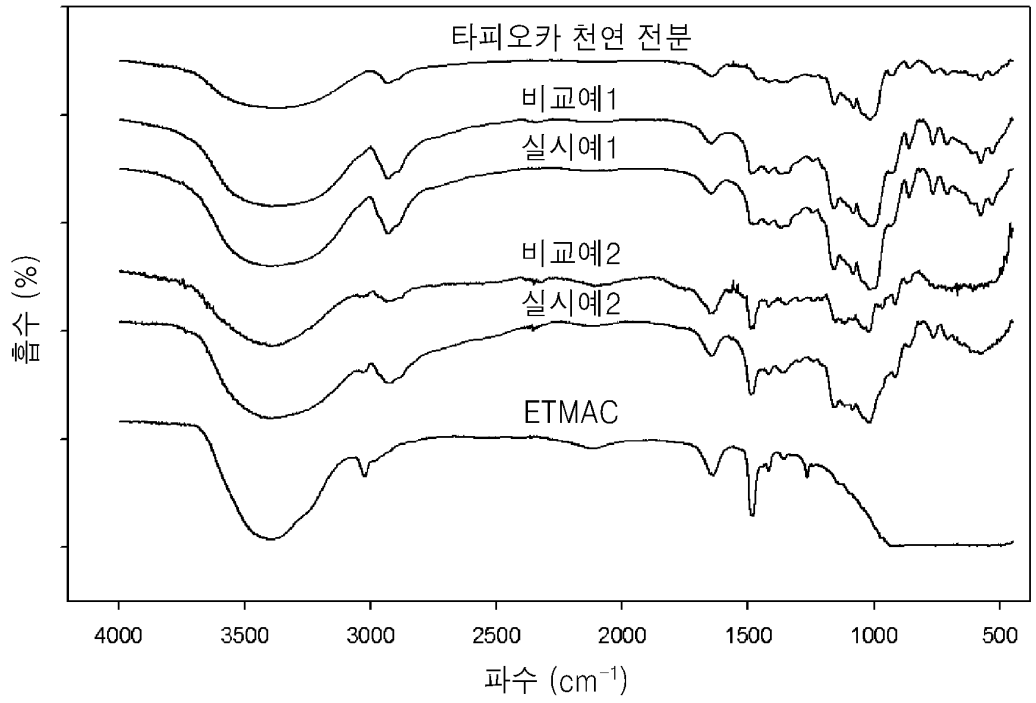
[0086] <실험예 7> 양성 전분의 SEM 분석

[0087] 실시예들 및 비교예들의 양성 전분의 입자 구조를 알아보기 위하여 주사 전자 현미경(TM3000, Hitachi, Japan)을 이용하여 SEM (Scanning Electron Microscope) 분석을 하였다.

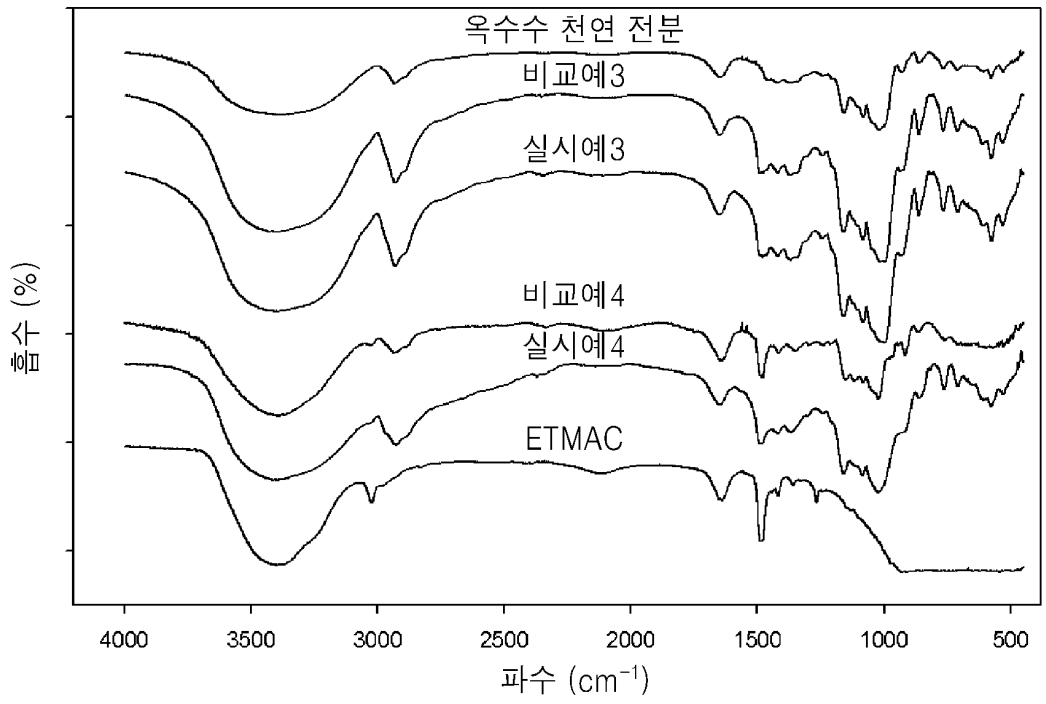
[0088] 그 결과, 실시예 1 및 3, 비교예 1 및 3의 양성 전분은 천연 전분과 같이 입자 구조를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 실시예 2 및 4, 비교예 2 및 4의 양성 전분은 제조 과정에서 열처리 과정을 거치면서 호화되어 입자 구조가 파괴된 것을 볼 수 있었다.

도면

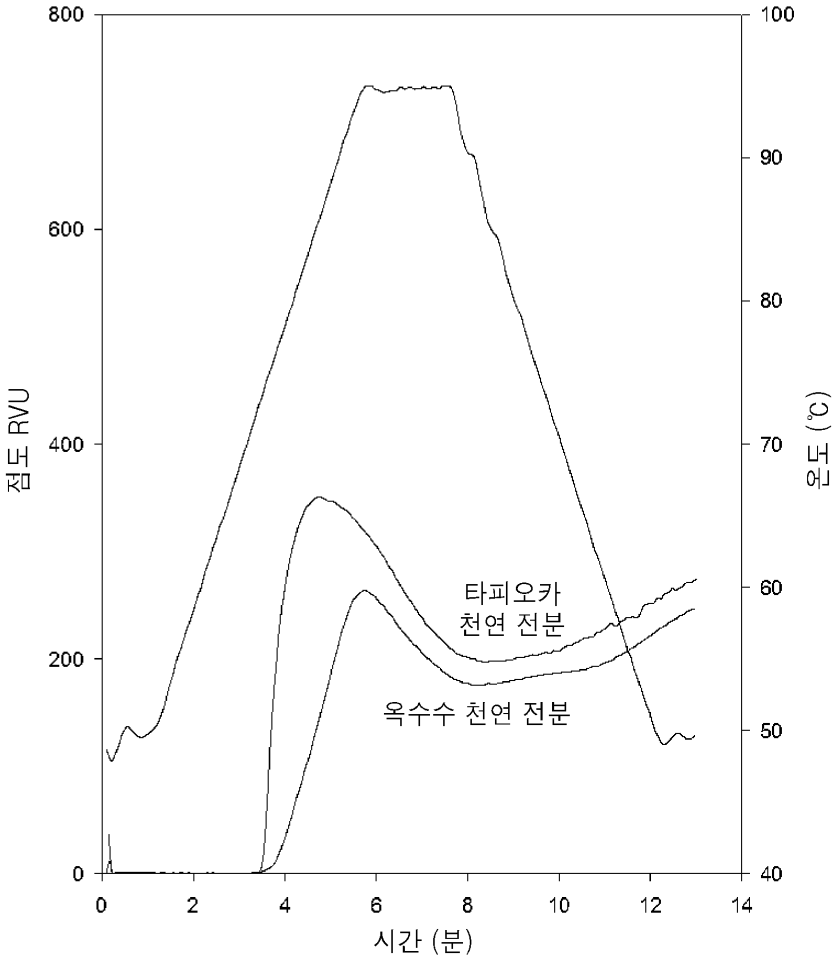
도면1


타피오카 천연 전분
비교예1
실시예1
비교예2
실시예2
ETMAC
흡수 (%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
파수 (cm⁻¹)

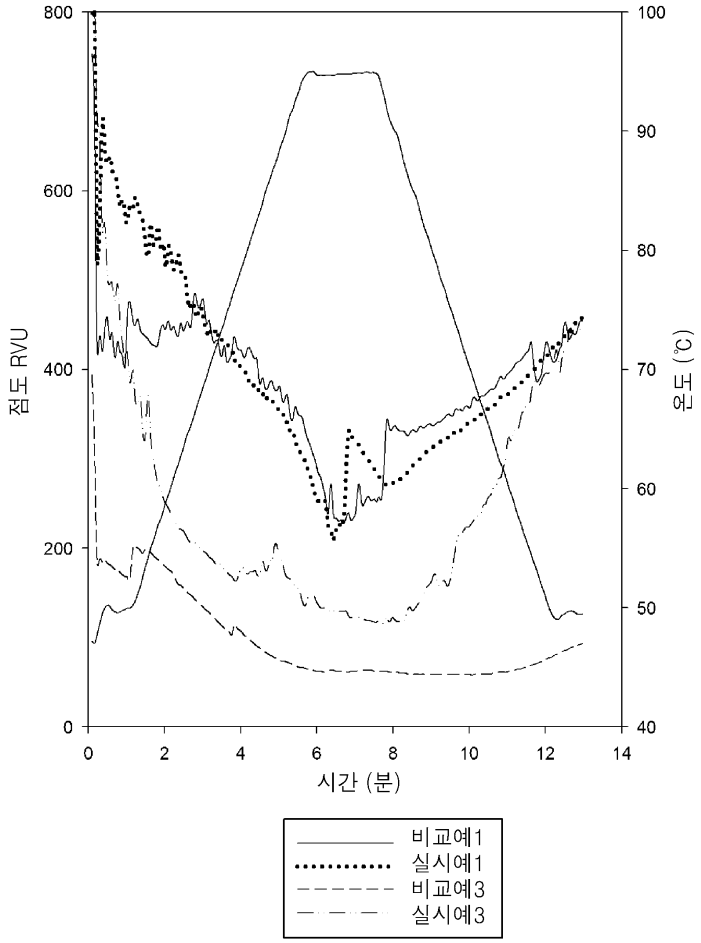
도면2


옥수수 천연 전분
비교예3
실시예3
비교예4
실시예4
ETMAC
흡수 (%)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
파수 (cm⁻¹)

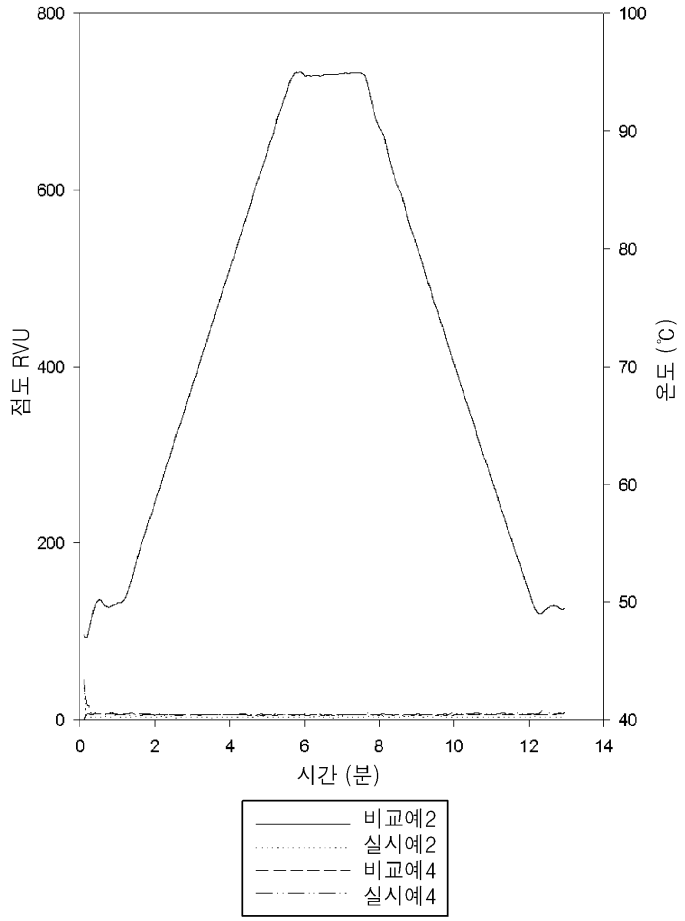
도면3


800
600
400
200
0
점도 RVU
100
90
80
70
60
50
40
온도 (℃)
0
2
4
6
8
10
12
14
시간 (분)
타피오카
천연 전분
옥수수 천연 전분

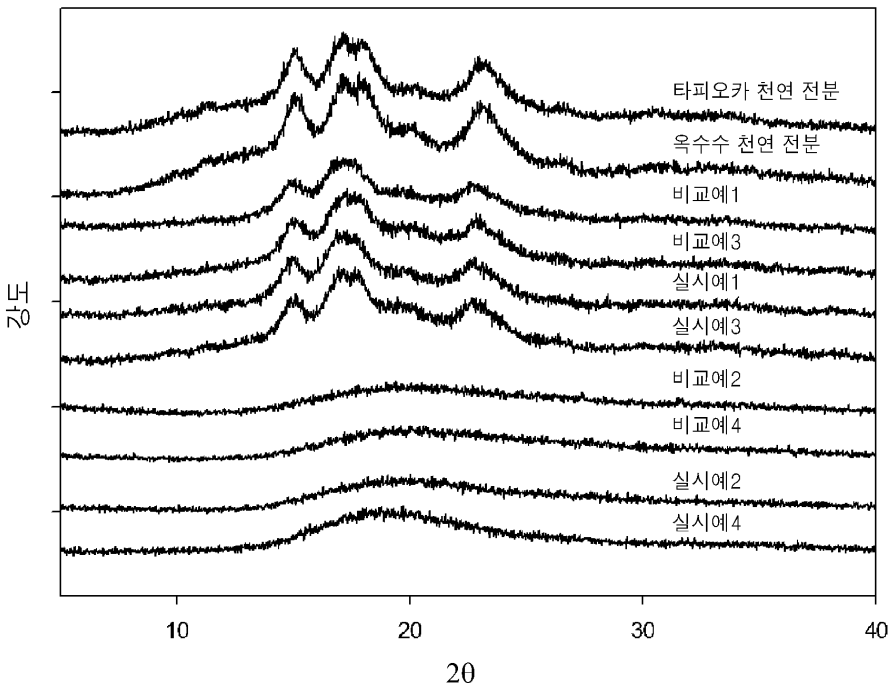
도면4


800
600
400
200
0
점도 RVU
100
90
80
70
60
50
40
온도 (℃)
0
2
4
6
8
10
12
14
시간 (분)
비교예1
실시예1
비교예3
실시예3

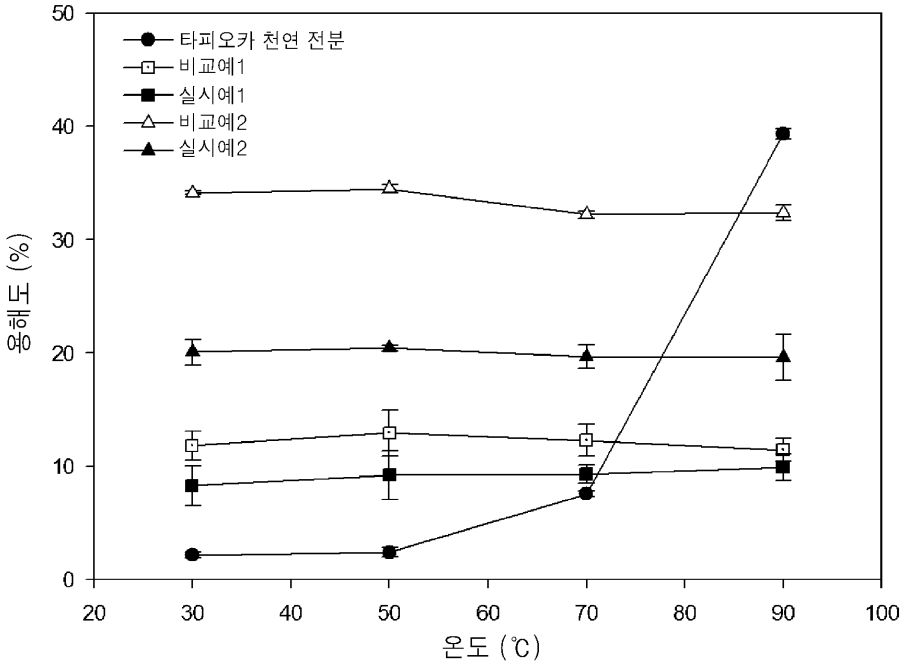
도면5


800
600
400
200
0
점도 RVU
100
90
80
70
60
50
40
온도 (℃)
0
2
4
6
8
10
12
14
시간 (분)
비교예2
실시예2
비교예4
실시예4

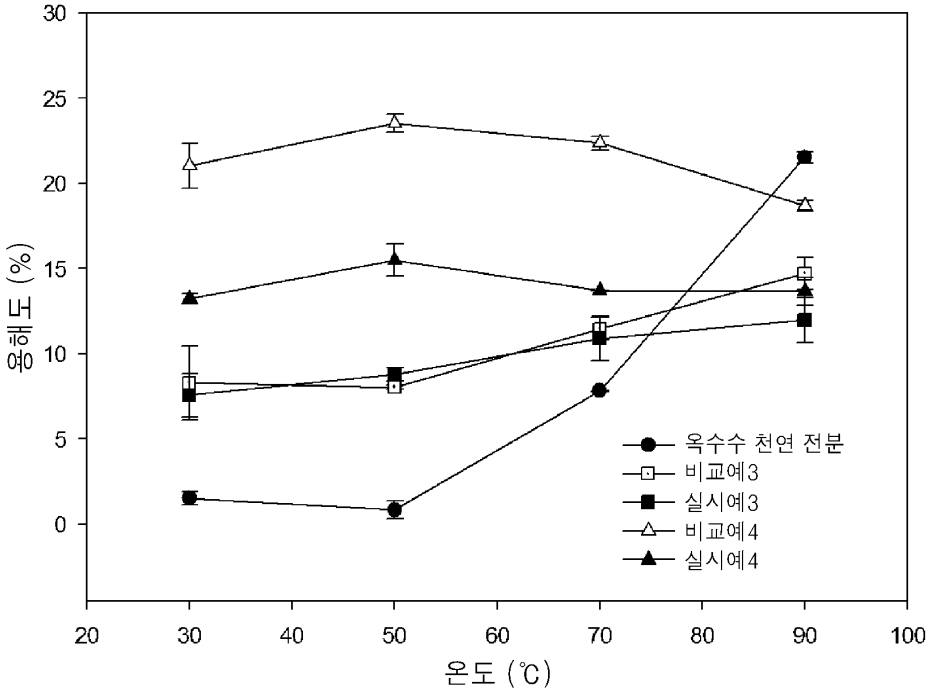
도면6


타피오카 천연 전분
옥수수 천연 전분
비교예1
비교예3
실시예1
실시예3
비교예2
비교예4
실시예2
실시예4
강도
10
20
30
40
2θ

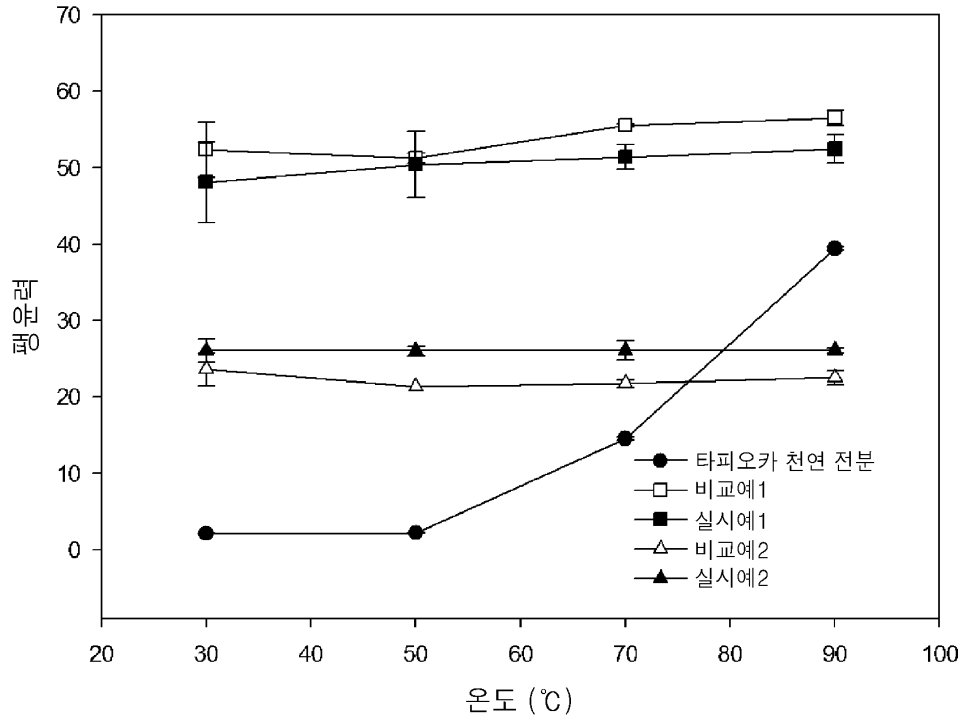
도면7


타피오카 천연 전분
비교예1
실시예1
비교예2
실시예2
용해도 (%)
온도 (℃)
0
10
20
30
40
50
20
30
40
50
60
70
80
90
100

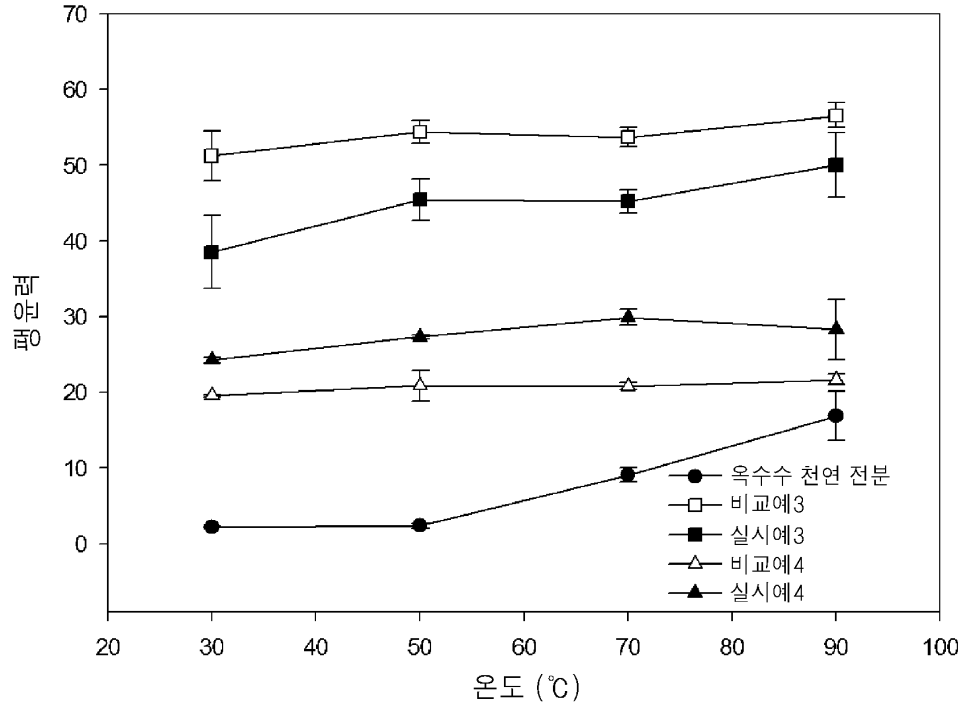
도면8


옥수수 천연 전분
비교예3
실시예3
비교예4
실시예4
용해도 (%)
온도 (℃)
0
5
10
15
20
25
30
20
30
40
50
60
70
80
90
100

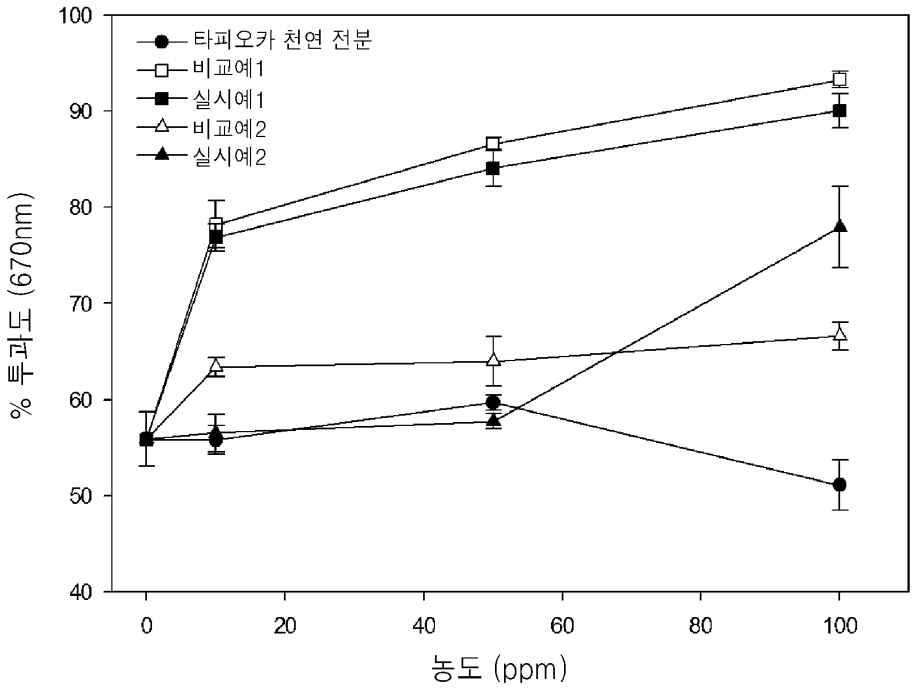
도면9


70
60
50
40
30
20
10
0
20
30
40
50
60
70
80
90
100
온도 (℃)
타피오카 천연 전분
비교예1
실시예1
비교예2
실시예2

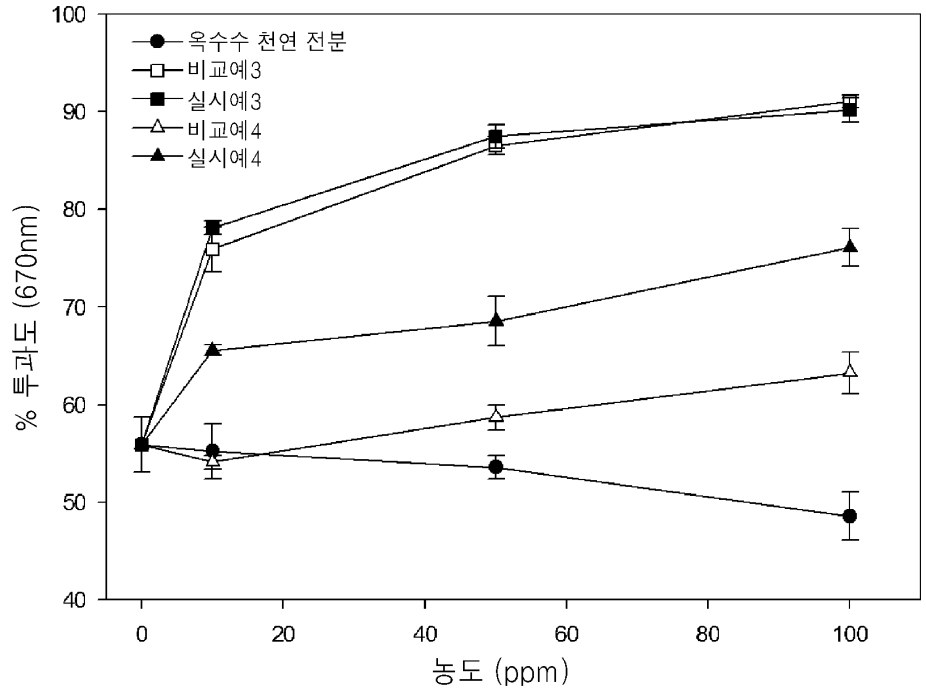
도면10


70
60
50
40
30
20
10
0
20
30
40
50
60
70
80
90
100
온도 (℃)
옥수수 천연 전분
비교예3
실시예3
비교예4
실시예4

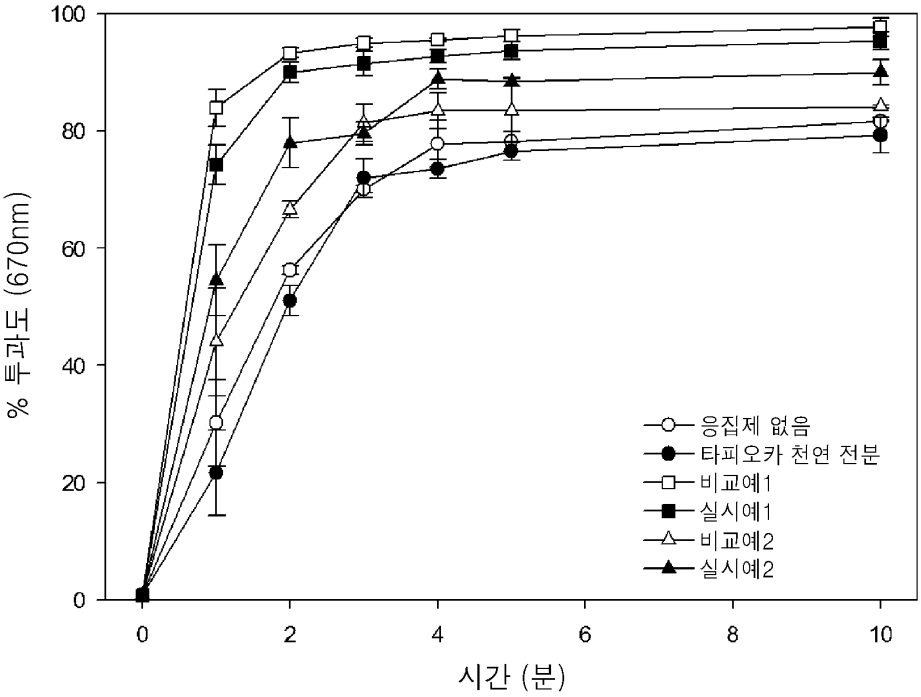
도면11


타피오카 천연 전분
비교예1
실시예1
비교예2
실시예2
% 투과도 (670nm)
농도 (ppm)
100
90
80
70
60
50
40
0
20
40
60
80
100

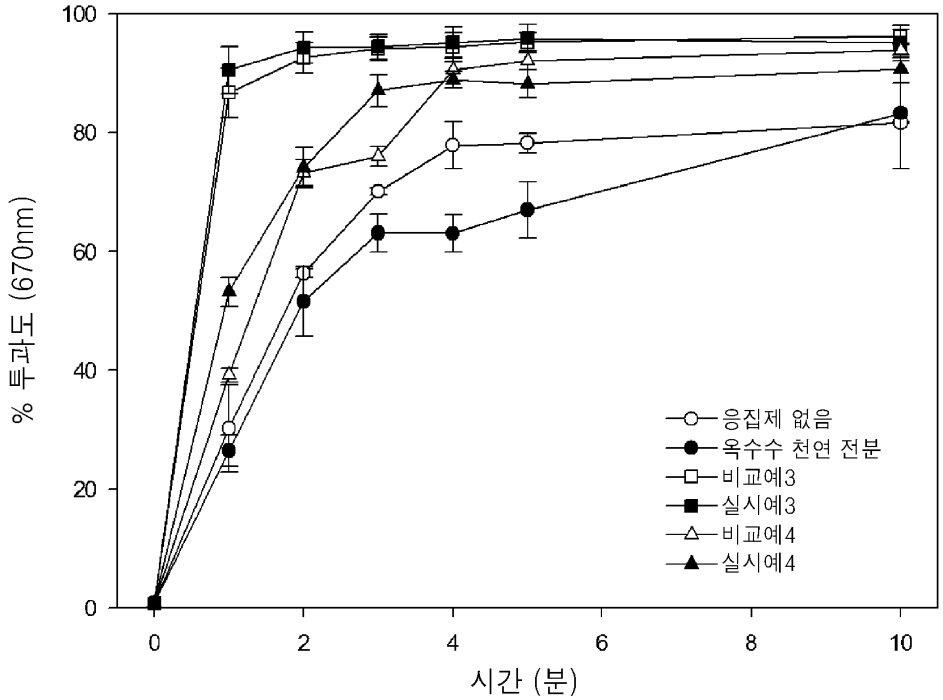
도면12


옥수수 천연 전분
비교예3
실시예3
비교예4
실시예4
% 투과도 (670nm)
농도 (ppm)
100
90
80
70
60
50
40
0
20
40
60
80
100

도면13


100
80
60
40
20
0
% 투과도 (670nm)
0
2
4
6
8
10
시간 (분)
응집제 없음
타피오카 천연 전분
비교예1
실시예1
비교예2
실시예2

도면14


100
80
60
40
20
0
% 투과도 (670nm)
0
2
4
6
8
10
시간 (분)
응집제 없음
옥수수 천연 전분
비교예3
실시예3
비교예4
실시예4

도면15

