



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0127857
(43) 공개일자 2011년11월28일

(51) Int. Cl.

C08B 30/12 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0047335

(22) 출원일자 2010년05월20일

심사청구일자 2010년05월20일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

임승택

서울특별시 도봉구 창동 서울가든아파트 106-303

김은아

인천광역시 부평구 청천2동 우림필유 102동 1101호

김중예

서울특별시 동대문구 용두동 740-1번지 405호

(74) 대리인

구현서

전체 청구항 수 : 총 23 항

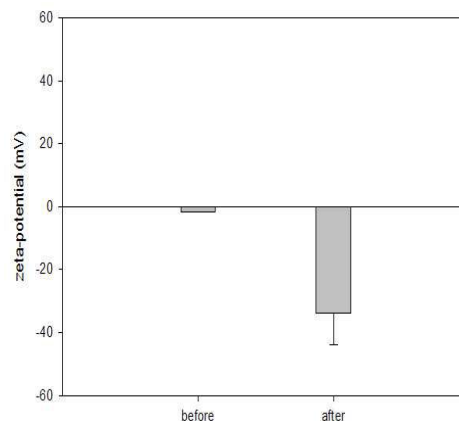
(54) 기능성 나노 전분 복합체 입자의 안정화 방법 및 그 안정화된 복합체

(57) 요약

본 발명은 기존 전분과 다양한 기능성 포접물질 (guest compound)의 복합체를 합성하여 나노 수준의 기능성 입자를 제조한 후 본 입자를 안정화하는 것에 관한 것으로, 기능성 나노 전분 입자를 제조하는 단계, 기능성 나노 전분 입자를 용액에 분산하는 단계, 기능성 나노 전분입자를 분쇄하는 단계, 상기 단계의 결과물을 회수 및 건조하는 단계, 상기 건조된 입자를 균질기 (homogenizer)를 이용하여 분쇄하는 단계를 포함한다.

본 발명에 따르면, 기존 전분 복합체를 이용한 기능성 나노 입자에 비하여 보다 균일하고 크기가 작으며 저장 기간 동안 서로 엉겨 붙지 않는 입자를 제조할 수 있다. 이러한 나노 전분입자는 오랜 기간 동안 침전되지 않고 안정하게 유지되므로 산업적 응용 가치가 높기 때문에 전달 물질 등으로 식품, 의약품 및 화학제품 등의 다양한 분야에 사용될 수 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 직쇄상 전분 또는 텍스트린을 수용성 용매에 용해하는 단계;
- b) 포접물질을 소수성 용매에 용해하여, 상기 전분 또는 텍스트린 용액에 첨가하여 전분 복합체를 형성하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 결과물을 회수 및 건조하는 단계; 및
- d) 상기 건조된 전분 복합체 입자를 분쇄하는 단계를 포함하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 a) 단계의 직쇄상 전분 또는 텍스트린은 전분을 텍스트린화하여서 전환된 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 텍스트린화는 1-4 결합을 분해할 수 있는 α -아밀라제, 글루코아밀라제, α -글루코시데이즈, β -아밀라제와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 iso-아밀라제와 풀룰라나아제(pullulanase)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 상기 효소의 혼합물을 사용하여 전분을 텍스트린화하는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 텍스트린화는 염산, 황산, 질산, 인산, 구연산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 그 산의 혼합물을 사용하여 전분을 텍스트린화하는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 텍스트린화는 마이크로 선 혹은 방사선을 사용하여 전분을 텍스트린화하는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 전분은 옥수수 전분, 고아밀로오스 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 쌀 전분, 찹쌀 전분, 고아밀로오스 쌀 전분, 감자 전분, 찹감자 전분, 고구마 전분, 보리 전분, 찰보리 전분, 콩(pea) 전분, 밀전분, 찰밀 전분, 사고(sago) 전분, 아마란스 전분, 타피오카 전분, 수수(sorghum) 전분, 찰수수 전분, 마나나 전분, 녹두 전분, 동부 전분, 쿠즈(kuzukiri) 전분, 이들 전분의 유도체, 및 이들 전분에서 추출된 아밀로오스로 이루어진 군에서 선택된 전분인 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 b) 단계는 포접물질을 소수성 용매에 용해하지 아니하고, 직접 전분 혹은 텍스트린 수용액에 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 포접물질은 안테라크산틴(antheraxanthin), 아스타산틴(astaxanthin), 알파카로틴(alpha-carotene), 베타카로틴(beta-carotene), 베타-아포-4'-카로티날(beta-apo-4'-carotenal), 베타-아포-8'-카로티날(beta-apo-8'-carotenoic acid), 칸타크산틴(canthaxanthin), 시트라나산틴(citranaxanthin), 크립토크산틴(cryptoxanthin), 디하이드로플렉타니아산틴(dehydroplectanixanthin), 다이아토산틴(diatoxanthin), 푸코산틴(fucoxanthin), 푸코산티놀(fucoxanthinol), 락투카산틴(lactucaxanthin), 루테인(lutein), 라이코펜(lycopene), 네오산틴(neoxanthin), 뉴로스포라산틴(neurosporaxanthin), 뉴로스포렌(neurosporene), 페리디닌(peridinin), 파이토엔(phytoene), 로드핀(rhodopin), 시포노크산틴(siphonaxanthin), 스페로이딘

(spheroidene), 스피릴로산틴(spirilloxanthin), 토룰라로딘(torularodin), 유리올라이드(uriolide), 유리올라이드 아세테이트(uriolide acetate), 비올라크산틴(violaxanthin), 제아산틴(zeaxanthin), 네롤(nerol), 네로리돌(nerolidol), 시트랄 (citral), 시남알데하이드(cinnamaldehyde), 시트로네롤(citronellol), cis-3-헥산알(cis-3-hexenal), 바닐린(vanillin), 아이소아밀아세테이트(isoamyl acetate), 1-옥텐-3-원(1-octen-3-one), 옥틸아세테이트(octyl acetate), 카다벌린(cadaverine), 헥산알(hexanal), 마소이아락톤(massoiolactone), 멘톨(menthol), 메틸부트레이트(methyl butyrate), 멘톤(menthone), 펜틸부트레이트(pentyl butyrate), 펜틸펜타노에이트(pentyl pentanoate, 리나롤(linalool), 제라니올(geraniol), 데카날(decanal), 1-나프톨(naphthol), 어유(fish oil), 밀랍(beewax), D-리모넨(limonene), 비타민 A, 비타민 E, 코엔자임큐텐(Co-Q10), DHA, EPA, 캡사이신, 소수성 약물, 스펅고지질류, 및 인지질로 구성된 군으로부터 선택된 것 혹은 상기 물질의 혼합물인 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 스펅고지질류는 세라마이드 (ceramide), 세레브로사이드 (cerebrosides), 강그리오사이드 (gangliosides), 및 글로보사이드 (globosides)로 구성된 군으로부터 선택된 화합물인 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서, 상기 인지질은 스펅고미엘린 (sphingomyelin), 세팔린(cephalin), 레시틴 (lecithin), 및 이소렉신 (lysolecithin)으로 구성된 군으로부터 선택된 화합물인 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 b)단계의 복합체 형성은 초음파를 가하여 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 분쇄는 초음파 (ultrasonication), 균질 (homogenization), 볼밀, 제트밀, 및 미세유동화 (microfluidisation)로 구성된 군으로부터 선택된 방법에 의해서 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 d)단계의 분쇄는 용액에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 용액은 수용액 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 아이소프로판올로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 용액은 점증제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 상기 점증제는 구아검 (guar gum), 로커스트빈검 (locust bean gum), 카라게난 (carrageenan), 잔탄 (xanthan), 알지네이트 (alginate), 펙틴 (pectin), 아라빅검 (arabic gum), 카라야검 (karaya gum), 가티검 (ghatti gum), 및 트래거칸스검 (tragacanth gum)으로 구성된 군으로부터 선택된 검류 또는 글리세린 (glycerin), 자일리톨 (xylitol), 솔비톨 (sorbitol), 아라비톨 (arabitol), 만니톨 (mannitol), 아이소말트 (isomalt), 말티톨 (maltitol), 에리트리톨 (erythritol), 리비톨 (ribitol), 및 락티톨 (lactitol)로 구성된 군으로부터 선택된 당알코올 류 또는 슈크로스 (sucrose), 락토오스 (lactose), 말토오스 (maltose), 및 트리할로오스 (trihalose)로 구성된 군으로부터 선택된 올리고사카라이드인 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 17

제 1항에 있어서, 상기 제조방법은 추가적으로 분쇄된 나노입자를 건조하여 회수하는 단계를 포함하는 나노 전분 입자 제조방법.

청구항 18

제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해서 제조된 나노 전분 입자.

청구항 19

- a) 직쇄상 전분 또는 텍스트린을 수용성 용매에 용해하는 단계;
- b) 포접물질을 소수성 용매에 용해하여, 상기 전분 또는 텍스트린 용액에 첨가하여 전분 복합체를 형성하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 결과물을 회수 및 건조하는 단계; 및
- d) 상기 건조된 전분 복합체 입자를 분쇄하는 단계를 포함하는 나노 전분 입자의 안정화 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 b) 단계는 포접물질을 소수성 용매에 용해하지 아니하고, 직접 전분 혹은 텍스트린 수용액에 첨가하여 수행하는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자의 안정화 방법.

청구항 21

제 19항에 있어서, 상기 d)단계의 분쇄는 용액에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자의 안정화 방법.

청구항 22

제 19항에 있어서, 상기 안정화 방법은 추가적으로 분쇄된 나노입자를 건조하여 회수하는 단계를 포함하는 나노 전분 입자의 안정화 방법.

청구항 23

제 19항 내지 제 22항 중 어느 한 항의 방법에 의하여 제조된 안정화된 나노 전분 입자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기존 전분과 다양한 기능성 포접물질 (guest compound)의 복합체를 합성하여 나노 수준의 기능성 입자를 제조한 후 본 입자를 안정화하는 것에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 식품, 화장품, 의약품에 이용되는 많은 소수성 혹은 지용성 비타민류, 오메가 3 지방산류, 카로테노이드류, 또는 식품 향미 성분 등 다양한 기능성 성분은 물에 불용성이므로 식품, 화장품 등에 활용하기 어려우며, 인체 또는 생물체에 적용할 때도 흡수 활용이 잘 되지 못한다. 이를 극복하기 위해 유화액, 리포솜 등의 제조로 수용화 시킬 수 있으나, 일부 유화제 등 첨가물질이 인체 안전성에 문제가 될 수 있으며, 저장 및 유통시 제품의 안정성이 낮다. 또한 이들 첨가물질이 향미(flavor) 및 식미 (taste)에 좋지 못한 영향을 줌으로서 타겟 제품 고유의 맛과 향 등에 영향을 주는 문제가 있다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 기능성 식품소재들 사이클로덱스트린(CD), 클러스터덱스트린(CCD) 등 탄수화물에 포접시켜 수용성화 하는 기술이 대두되고 있는 실정이다. CD 및 CCD분자 내부는 일정한 크기의 빈공간이 있고 외부는 친수성이기 때문에 내부에 소수성 물질을 포접할 수 있으며 친수성인 외부로 인하여 용해도가 증가될 수 있다. 하지만 이들 소재는 전분으로부터 특이한 효소 또는 미생물을 사용하여 제조하고 정제 회수하는 생물학적 공정을 거쳐서 얻어지므로 가격이 매우 비싼 단점을 가지고 있다. 또한 수용액에서 얻어지는 CD 포접체는 농도가 높을 경우 서로 뭉쳐서 전체적으로 커다란 입자를 형성하는 특성을 갖기 때문에 나노크기의 입자로 제조하기가 어렵다 [Yifeng He 외 Micron 39 (2008)].

[0004] 한편 전분은 광합성 에너지의 저장체로서 천연에서 무한하게 얻어지는 값싼 탄수화물 고분자로서 식품의 주된 탄수화물이다. 전분은 에너지원으로 활용될 뿐 아니라 다양한 기능성을 부여하는 역할로 첨가제로 식품, 화장품, 의약품 등에 이용되기도 한다. 전분은 다양한 물질을 포접하여 안정화하거나 방출을 조절하는 서방형 제제로 사용되기도 한다. 식물체에서 생산되는 전분은 다양한 형태의 입자로 얻어지며 평균 직경이 1-100 마이크로미터 정도의 크기를 갖는다. 입자상 전분의 내부에 존재하는 결정성 미립자는 지방 미셀 (micelle)과 유사한 물성을 지니기 때문에 지방대체제로서 이용할 수 있으며, 천연고무를 비롯한 여러 가지 물질의 강도를 높이기 위한 충전제로 응용될 수 있다 [P. R. Kulkarni 외 Carbohydrate polymer 53 (2003); R. L. Whistler 외 Cereal food world 35 (1990); A. Dufresne 외 Macromolecules 38 (2005)]. 입자 크기를 낮춘 소형의 전분은 가소화 한 후 가공과정 중 가교제를 첨가하여 중합체 형태의 나노 입자를 생성하는 방법 [Y. Jiugao, L. Jie, Starch 46 (1994); 한국 공개특허 2001-0108128; 한국 공개특허 2001-0108052]에 의하여 제조가 가능하다고 보고되었다. 상기 제조방법을 이용하면 제조공정 및 방법에 따라 50nm-100 μ m 크기의 전분입자를 생성할 수 있으며, 미세 입자로 인하여 약품, 화장품, 식품, 도료, 코팅, 종이 및 잉크 등 다양한 응용분야에 활용될 수 있다. 이러한 미세 전분입자 제조방법은 유화제 및 가교제 등 인공적인 화학물질이 첨가되며 입자 크기 외에는 특별한 기능성이 없는 입자이다.

[0005] 상기 명시된 제조방법 이외에도 효소 혹은 산 가수분해에 의한 미세 전분 제조 방법들 [A. Dufresne 외, Macromolecules 38 (2005); 한국 공개특허 특1995-0005843; 한국 등록특허 10-0873015]이 있다. 이 방법에 의하면 가수분해에 의한 공정으로 순수 전분만으로 구성된 미세 입자를 생성할 수는 있지만, 나노 수준의 전분입자를 제조하는데는 어려움이 있다.

[0006] 한편 대한민국 특허출원번호 10-2009-0062789 특허는 사이클로덱스트린(CD)이 기능성 식품소재를 포접하여 수용화 시키는 것과 유사한 기작으로 직쇄상의 전분 분자와 소수성 물질을 포접하여 복합체를 형성하여 소수성 물질을 수용화 하며 이러한 복합체 입자를 나노 수준의 입자로 제조함으로써 더욱 다양한 분야에서 효과적으로 응용할 수 있는 전분입자를 제조할 수 있는 기술이다. 이 기술은 CD보다 낮은 생산 단가 및 높은 용해도로 인하여 산업적인 응용 잠재력이 높다. 하지만 실질적으로 이용할 경우 나노 전분입자 끼리 뭉치는 현상이 일어날 가능성이 있기 때문에 추가적인 안정화 과정이 필요하다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술의 문제점들을 극복하기 위하여 연구 노력한 결과, 추가적인 나노 입자의 분산 및 안정화 과정을 통하여 나노전분 입자 크기를 더욱 작게하고 나노전분 입자의 안정성을 증진 시킬 수 있음을 확인하여, 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하고 상기의 필요성에 의하여 안출된 것으로서 본 발명의 목적은 기능성 나노 전분 복합체 입자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 나노 전분입자를 안정화하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 a) 직쇄상 전분 또는 텍스트린을 수용성 용매에 용해하는 단계; b) 포접물질을 소수성 용매에 용해하여, 상기 전분 또는 텍스트린 용액에 첨가하여 전분 복합체를 형성하는 단계; 및 c) 상기 b)단계의 결과물을 회수 및 건조하는 단계; 및 d) 상기 건조된 전분 복합체 입자를 분쇄하는 단계를 포함하는 나노 전분 입자 제조방법(제조방법 1)을 제공한다.

[0011] 본 발명의 제조방법의 일 구체예에 있어서, 상기 a) 단계의 직쇄상 전분 또는 텍스트린은 전분 분자를 산, 효소, 마이크로선 조사, 혹은 방사선 조사하여 분해한 것을 의미하며, 텍스트린화하여서 전환된 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0012] 본 발명의 b)단계의 전분복합체의 형성 단계는 초음파를 처리하여 복합체 형성을 촉진하는 것을 포함하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다. 복합체 형성 중에 주기적으로 초음파를 가하면 복합체 형성을 촉진할 수 있다. 초음파를 가할 경우 전분 분자와 포접물질의 물리적인 접촉 기회를 증가하기 때문에 복합체 형성을 촉진할 것이다.

[0013] 복합체 반응 초반에는 복합체와 포접물질이 접촉하여 결정핵을 이루는 단계이고, 그 후에는 형성된 핵을 중심으

로 결정이 성장해 나가는 단계이기 때문에 초음파 처리 시기는 반응 시작 후 12시간 이내가 좋으며, 초음파 처리는 10분 미만이 바람직하다. 이는 초음파를 반응 시작 후 12시간 이후에 할 경우 결정의 성장을 오히려 방해하기 때문에 바람직하지 않으며, 과도한 시간 동안 초음파를 가하는 것은 핵형성을 오히려 방해하게 되기 때문이다.

[0014] 본 발명의 다른 일 구현예에 있어서, 상기 포접물질은 직접 상기 전분 혹은 텍스트린 수용액에 첨가(제조방법 2)하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0015] 본 발명에서 '나노 크기'란 당업계에서 통상적으로 사용되는 최광의 의미이며, 10~500nm 인 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.

[0016] 본 발명의 상기 전분은 포도당이 α (1-4) 결합에 의해 직선형으로 중합된 직쇄상 전분사슬, 바람직하게 직쇄상 아밀로오스 또는 직쇄상 텍스트린은 지방산, 유화제, 비타민, 향미성분 등 다양한 소수성 분자와 복합체를 형성할 수 있다. 이러한 복합체는 도 1의 모식도와 같이 직쇄상 전분사슬이 나선형으로 포접물질(guest compound)을 감싸고 있는 형태를 지닌다. 도 1의 모식도와 같이 이러한 나선형 복합체는 일정한 배열로 결정성 구조를 형성하게 되며 생성 조건에 따라 결정의 형태가 다소 달라진다. 이러한 결정의 크기는 복합체 형성 조건에 따라 다르지만 대략 직경이 2 ~ 12 μ m라는 보고가 있다 [J. Brisson 외, International Journal of Biological Macromolecules 12 (1990); M. A. Whittam 외, International Journal of Biological Macromolecules 11 (1989)].

[0017] 본 발명에서는 이러한 나선형 복합체의 형성이 용이한 조건을 부여함으로써 전분 사슬이 자가조립(self assembly)에 의해서 포접물질과 복합체를 자연스럽게 형성하여 수용액상에 분산시키도록 하는 기술이다. 이를 위해서는 전분사슬간의 응집을 최대한으로 억제하고 포접물질과 전분 간의 반응을 최대한으로 유도시키는 것이 중요하다.

[0018] 본 발명의 따른 본 발명의 제조방법 1을 설명한다.

[0019] 본 방법에서는 수용성 용매와 소수성 용매의 상 분리 현상을 이용하여 기존과는 다른 전분 복합체를 합성하였다. 일반적으로 전분 분자와 포접물질을 직접 혼합하여 복합체를 합성하며 이러한 경우 결정이 크게 성장하거나 무정형의 침전을 형성할 가능성이 많기 때문에 복합체 형성 수율이 낮으며 큰 입자구를 형성하게 된다. 하지만 도 2와 같이 상이 분리된 시스템에서는 소수성 용매에 용해된 포접물질과 수용성 용매의 전분분자는 상 분리가 이루어지는 접경지대에서만 물리적인 접촉을 할 수 있기 때문에 두 분자간의 반응이 조절된다. 따라서 이렇게 복합체를 형성하는 적절한 조건이 형성되며 나노크기의 입자로 생성된다. 이 입자는 전분 분자내부에 포접물질을 감싸고 있는 구조를 갖게 되어 소수성인 포접물질을 수용성화 할 수 있으며 외부 환경을 차단함으로써 산화, 효소반응 등을 억제하여 안정해지고 쉽게 방출되는 현상을 저지한다. 따라서 포접되는 물질의 기능성 및 활성을 오랫동안 유지시키는데 효과적이다. 또한 입자의 크기가 나노 영역으로 작아지기 때문에 보다 다양한 분야에서 효과적으로 응용될 수 있을 것이라고 사료된다.

[0020] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서, 상기 a)단계의 전분은 포접물질과 복합체를 형성할 수 있는 어떤 전분도 사용할 수 있으며, 일반 옥수수 전분, 고아밀로오스 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 쌀 전분, 찰쌀 전분, 고아밀로오스 쌀 전분, 감자 전분, 찰감자 전분, 고구마 전분, 보리 전분, 찰보리 전분, 콩(pea) 전분, 밀 전분, 찰밀 전분, 사고(sago) 전분, 아마란스 전분, 타피오카 전분, 수수(sorghum) 전분, 찰수수 전분, 바나나 전분, 녹두 전분, 동부 전분, 쿠즈(kuzukiri) 전분, 이들 전분의 유도체, 이들 전분의 텍스트린, 및 이들 전분에서 추출된 아밀로프로 이루어진 군에서 선택된 전분인 것이 바람직하다. 본 발명에서 상기 전분의 유도체는 전분의 구조를 인위적으로 변화시킨 치환전분, 가교전분, 산화전분 등이 포함되며, 상기 전분의 텍스트린은 천연 전분을 효소 또는 산처리 및 가열 등의 방법으로 분해시켜 저분자화 시킨 제품을 의미하고, 상기 이들 전분에서 추출된 아밀로오스는 천연 전분에서 열수 추출 또는 알코올 추출된 비교적 직쇄상의 전분분자를 의미한다.

[0021] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 a)단계에서 10.0 % 이하 농도의 전분 또는 텍스트린 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 분자량이 작은 텍스트린의 경우에는 농도가 다소 높아도 문제가 없지만 높은 농도에서는 전분 또는 텍스트린 분자간의 응집으로 인해서 포접 물질과의 복합체 형성이 지연될 가능성이 많기 때문에 바람직하지 않다.

[0022] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 b)단계에서 사용하는 소수성 용매는 그 구성성분이 전분과 복합체를 형성하지 않거나 포접물질보다 복합체 형성 능력이 낮은 것이 바람직하며 물과 상 분리가 일어나는 모든 소수성 용매를 사용할 수 있다. 여기에는 헥산, 사이클로헥산, iso-propyl ether, decalin, methyl *tert*-butyl

ether, ethyl ether, petroleum ether, 식물성 오일로 이루어진 군에서 선택된 것이 적당하다.

- [0023] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법에서 상기 c)단계에서 세척 및 회수과정을 거치게 되는데, 복합체의 세척은 구조 변화를 최소화하며 포접된 물질이 복합체로부터 제거되지 않는 알코올류의 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 이 때 전분 복합체가 침전되어 간단한 여과 및 원심분리로 회수할 수 있게 된다. 회수된 전분 복합체는 다양한 건조방법, 예컨대 진공건조, 동결건조, 매물건조, 열풍건조 및 스프레이건조 등을 사용하여 건조하여 분말 상태의 제품으로 회수할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 제조방법 2를 설명한다.
- [0025] 상기 언급된 바와 같이 전분 또는 텍스트린 수용액에 포접물질을 직접 혼합하여 복합체를 합성하며 이러한 경우 결정이 크게 성장할 가능성이 많기 때문에 보편적으로 복합체 입자가 커지는 경우가 많다. 하지만 본 발명의 제조 방법 2에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 분자량이 적은 전분 텍스트린을 활용하거나 혼합 및 교반 속도를 높여서 복합체의 크기를 작게 제조하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 나노 전분입자 제조방법 2의 a) 공정에서 소수성 용매를 사용하지 않고 포접물질을 직접 혼합하는 점을 제외하고 기타공정은 제조방법1과 동일하게 적용될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 텍스트린화는 식품가공분야에서 옥수수, 감자, 쌀, 밀 등으로부터 생 전분 입자를 가공하는데 통상적으로 사용되고 있는 모든 전분분해효소를 사용할 수 있으며, 예를 들어서, 1-4 글리코시딕 결합을 분해할 수 있는 α -아밀라제, 글루코아밀라제, α -글루코시데이즈(glucosidase), β -아밀라제와 1-6 글리코시딕 결합을 가수분해 할 수 있는 iso-아밀라제와 풀룰라나아제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 상기 효소의 혼합물을 사용하여 전분을 텍스트린화하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0028] 본 발명의 다른 일 구체예에 있어서, 상기 텍스트린화는 식품가공분야에서 통상적으로 사용되고 있는 모든 산이 사용되며, 예를 들어 염산, 황산, 질산, 인산, 구연산, 사과산 및 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 그 산의 혼합물을 사용하여 전분을 텍스트린화하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0029] 본 발명의 다른 일 구체예에 있어서, 상기 텍스트린화는 식품가공분야에서 통상적으로 사용되고 있는 마이크로선 혹은 방사선 조사를 이용하여, 전분을 텍스트린화하는 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0030] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 a) 단계에서 사용된 전분 또는 텍스트린의 농도는 분자량이 작은 텍스트린의 경우, 농도가 다소 높아도 문제가 없지만, 농도가너무 높으면, 전분 또는 텍스트린 분자간의 응집이 일어날 수 있어 복합체 형성이 용이하지 않아서, 0.01~20.0 %인 것이 바람직하고, 10%이하인 것이 더욱 바람직하고, 3%이하인 것이 가장 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0031] 본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 포접물질은 직쇄상의 전분 또는 텍스트린 분자와 복합체를 형성하여 인체 또는 생물체에 유용한 기능성을 갖는 종래 알려진 어떤 물질도 가능하나, 안테라크산틴, 아스타산틴, 알파 카로틴, 베타카로틴, 베타-아포-4'-카로티날, 베타-아포-8'-카로티날, 칸타크산틴, 시트라나산틴, 크립토크산틴, 디하이드로플렉타니아산틴, 다이아토산틴, 푸코산틴, 푸코산티놀, 락투카산틴, 루테인, 라이코펜, 네오산틴, 뉴로스포라산틴, 뉴로스포렌, 페리디닌, 파이토엔, 로드핀, 시포노크산틴, 스페로이딘, 스피릴로산틴, 토롤라로딘, 유리올라이드, 유리올라이드 아세테이트, 비올라크산틴, 제아산틴, 네룰, 네로리돌, 시트랄, 시남알데하이드, 시트로네룰, cis-3-헥산알, 바닐린, 아이소아밀아세테이트, 1-옥텐-3-원, 옥틸아세테이트, 카다벌린, 헥산알,마소이아락톤, 멘톨, 메틸부트레이트, 멘톤, 펜틸부트레이트, 펜틸펜타노에이트, 리나룰, 제라니올, 데카날, 1-나프톨, 어유, 밀랍, D-리모넨, 비타민 A, 비타민 E, 코엔자임큐텐(Co-Q10), 레시틴, DHA, EPA, 캡사이신, 소수성 약물, 세라마이드 (ceramide), 세레브로사이드 (cerebrosides), 강그리오사이드 (gangliosides), 글로보사이드 (globosides) 와 같은 그리코스핑고지질 (glycosphingolipid) 등의 스펅고지질류와 스펅고미엘린 (sphingomyelin), 세팔린(cephalin), 렉신 (lecithin), 라이소렉신 (lysolecithin) 등의 인지질 (phospholipid) 군으로부터 선택된 것 혹은 상기 언급된 물질의 혼합물인 것이 바람직하나 이에 한정되지 아니한다.
- [0032] 본 발명의 실시예에서, 상기 포접물질의 예로써, 베타카로틴과 코큐텐을 복합체를 형성하는 실험을 하였으나, 상기 포접물질 이 외의 다른 소수성 기능성 물질들도 당연히 포접되어 복합체를 형성할 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다.
- [0033] 본 발명의 일 구체예에 있어서, 상기 b) 단계의 복합체 형성은 포접 물질을 포함하는 상기 소수성 용액과 상기

전분 혹은 텍스트린 수용액의 상분리를 통하여 수행되는 것이 바람직하다.

- [0034] 또한 본 발명은 상기 제조방법에 의해서 제조된 나노 전분 복합체 입자를 용액에 분산하여 분쇄하는 단계를 포함하는 나노전분 입자의 안정화 방법을 제공한다.
- [0035] 일반적으로 용액에서 입자의 분산 안정성은 주로 입자의 크기, 균일성 및 입자 표면 특성에 의해 결정되며, 입자의 크기가 균일하고 작아질수록 입자의 분산 안정도는 증가하게 된다(H. Ribeiro 외 2008, Preparation of nanodispersion containing beta-carotene by solvent displacement method. Food Hydrocolloids, vol. 22, 12~17). 하지만 상기 제시된 방법으로 제조된 기능성 나노 전분입자는 작은 입자와 큰 입자가 혼재되어 있어 균일하지 않고 일부 큰 입자들 때문에 분산 안정성이 떨어지며, 저장 과정 중에 입자끼리 뭉쳐 침전을 유발할 수 있기 때문에 산업적으로 이용할 시 문제가 될 수 있다. 본 발명에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 물리적인 분쇄 과정을 통하여 기능성 나노 전분 입자 크기를 더욱 줄이는 동시에 균일하게 하여 입자의 안정성을 증가시켰다.
- [0036] 본 발명의 나노 전분입자 안정화 방법에서, 상기 복합체 입자의 안정화에 사용되는 용액은 수용액 및 메탄올, 에탄올, 프로판올, 아이소프로판올로 이루어진 군에서 선택된 것이 적당하며 상기 용액 군의 혼합물도 사용할 수 있다. 또한 분쇄 과정 중에 입자의 안정성을 높이기 위하여 상기 용액에 검류과 같은 점증제를 첨가할 수 있다. 사용할 수 있는 점증제는 구아검 (guar gum), 로커스트빈검 (locust bean gum), 카라게난 (carrageenan), 잔탄 (xanthan), 알지네이트 (alginate), 펙틴 (pectin), 아라빅검 (arabic gum), 카라야검 (karaya gum), 가티검 (ghatti gum), 트래거캔스검 (tragacanth gum) 등의 검류와 글리세린 (glycerin), 자일리톨 (xylitol), 솔비톨 (sorbitol), 아라비톨 (arabitol), 만니톨 (mannitol), 아이소말트 (isomalt), 말티톨 (maltitol), 에리트리톨 (erythritol), 리비톨 (ribitol), 락티톨 (lactitol) 등의 당알코올 류 및 슈크로스 (sucrose), 락토오스 (lactose), 말토오스 (maltose), 트리할로오스 (trihalose) 등의 올리고사카라이드 류로 이루어진 군에서 선택된 것이 적당하며 상기 언급된 검을 변성 시키거나 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 나노 전분입자 안정화 방법에서, 상기 분쇄방법은 초음파 (ultrasonication), 균질 (homogenization), 볼밀, 제트밀, 미세유동화 (microfluidisation) 를 사용할 수 있으며, 분쇄과정 역시 열에 의한 변성을 고려하여 저온에서 분쇄하는 것이 바람직하다. 상기 분쇄과정은 단순한 분말화 과정이 아니며 이 과정에서 나노 전분입자의 크기는 분쇄되어 입자 크기가 더욱 감소하게 된다.
- [0038] 본 발명의 나노 전분입자 안정화 방법은 추가적으로 회수 및 건조과정을 거치게 되는데, 더욱 작아진 입자 크기로 인하여 일반적인 원심분리 방법으로는 회수가 어렵기 때문에 건조과정으로 입자를 회수한다. 당 업계에 공지된 어떠한 건조방법, 예컨대 진공건조법, 동결건조법, 매물건조법, 열풍건조법 및 스프레이건조법을 사용하여 건조할 수 있으며, 동결 건조 및 스프레이건조법이 더욱 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 나노 전분입자 안정화 방법에서, 건조된 입자는 부가적으로 분쇄과정을 거치게 되는 데, 부가적인 분쇄과정에서는 볼밀, 제트밀, 균질 (homogenization), 미세유동화 (microfluidisation) 또는 초음파 (ultrasonication)를 사용할 수 있으며, 이 부가적인 분쇄과정 역시 열에 의한 변성을 고려하여 저온에서 분쇄하는 것이 바람직하다. 상기 부가적인 분쇄과정은 단순한 분말화 과정이며, 이 과정에서 나노 전분입자의 크기 변화가 발생하지는 않는다.
- [0040] 상기 분쇄 과정은 나노 입자의 크기를 더욱 작고 균일하게 하기 위한 분쇄 과정인 반면에, 건조된 입자의 부가적인 분쇄 과정은 안정화된 나노 입자를 고형화한 후 분말 형태로 변환하기 위한 분쇄이다. 이렇게 고형화 후 분쇄하여 분말 형태로 만드는 이유는 나노 입자 분말을 건조하기 전과 같은 상태로 용액 상에 분산시키기 위해서이다.
- [0041] 본 발명의 한 양태에 따르면, 글루코스가 α1-4 글라이코시딕(glycosidic) 결합으로 연결되어 나선구조를 이루고, 나노전분입자의 코어에 다양한 물질들이 포집된 것을 특징으로 하는 나노 전분 입자를 제공하며 더욱 나아가 나노 전분 입자의 크기를 더욱 감소시켜 산업적인 활용성을 높이는 기술을 제공한다.
- [0042] 대한민국 특허출원번호 10-2009-0062789 특허에서는 전분 분자가 포접물질을 나선상으로 둘러싸서 포집하는 구조로 되어 있으며, 각 나선형 단위체들이 판형으로 배열되어 입자를 형성하는데 포접물질 종류에 따라 나선형 단위체 사이에도 존재하기도 한다. 본 발명의 나노 전분 입자의 기본 구조인 나선형 구조는 외부가 친수성인 반면 내부는 소수성이기 때문에 나선형 구조 내부에 다양한 포접물질들을 포접시킬 수 있으며 포접된 입자는 친수성인 나선형 외부 구조로 인하여 물에 쉽게 용해될 수 있다. 따라서 다양한 소수성 물질을 쉽게 수용화 할 수 있기 때문에 소수성 기능성 식품 소재나 약물 성분을 보다 효율적으로 전달할 수 있으며 이들 물질이 도중에 산

화되거나 변성되는 것을 억제할 수 있다. 하지만 대한민국 특허출원번호 10-2009-0062789 기술에 의한 나노 전분입자는 저장 도중 입자들끼리 서로 뭉쳐서 큰 입자를 형성할 가능성이 크며 이로 인하여 저장 과정에서 나노 전분 입자가 침전하는 문제점이 있다. 이러한 원인은 상기 나노 전분입자가 균일한 크기를 이루지 못하며 입자 크기가 다소 크기 때문이라고 사료된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 발명에서는 나노 전분입자를 보다 균일하게 하며 입자 크기를 감소시킴에 따라 저장 과정 중에 용액 상에서 침전되지 않고, 분산성 안정성이 향상된 특성을 갖는 입자를 제조하였다. 이렇게 나노 전분 입자의 분산 안정성이 증가함에 따라 실용화 될 경우 유통기한 및 제품 기호성이 증가하기 때문에 다양한 산업 분야에서 보다 효과적으로 이용될 수 있을 것이다. 구체적으로, 식품 및 화장품 산업에서는 기능성 제품에서 증점제, 분산제, 향보존제 등으로 사용할 수 있고, 섬유공업에서는 섬유의 제직성을 높이기 위하여 실의 가호, 나염 및 호제 등으로 이용할 수 있으며, 제지공업에서는 주로 표면 사이징제, 코팅제, 내부첨가제, 또는 판지의 층간 접착제 등으로 이용할 수 있다. 또한 화학공업에서는 전분을 변성화시켜 접착제, 분산제, 증점제 또는 미끄럼 방지제 분말 등으로 이용할 수 있다. 그 외에도 플라스틱의 필름, 성형제품 등에 첨가하여 물리적 특성을 향상시키는 충전제로도 사용할 수 있으며, 각종 흡수성 수지의 원료로도 사용할 수 있다.

발명의 효과

[0043] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 전분과 다양한 포접물질 복합체를 물리적으로 분쇄함으로써 안정성이 증가된 나노 수준의 전분 입자를 제조할 수 있다.

[0044] 본 발명의 방법으로 제조된 나노 전분입자는 다양한 물질 특히 소수성 물질을 포접함으로써 소수성 물질을 쉽게 수용성화 할 수 있기 때문에 흡수가 어려운 소수성 물질의 흡수율을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 쉽게 산화되는 물질을 포접함으로써 물질의 안정성을 증가시킬 수 있다. 또한 입자의 분산 안정성이 증가함에 따라 식품, 화장품 및 약품 산업에서 기능성 물질이나 약품의 전달 물질로서 더욱 유용하게 응용이 가능하다. 뿐만 아니라 지방대체, 코팅제, 캡슐제, 보강제 등으로 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1는 직쇄상 전분 혹은 텍스트린이 기능성 물질을 포접한 복합체 형성과정을 도식화한 도면이다.
 도 2는 상분리를 이용한 나노 전분입자 제조 방법을 나타내는 도면이다.
 도 3은 고아밀로즈 전분을 이용하여 제조된 나노 입자의 크기 분포 및 초음파 분쇄 전(3a)과 후(3b) 입자 크기 분포를 나타내는 도면이다.
 도 4는 고아밀로즈 전분을 이용하여 제조된 나노 입자의 제타 전극 및 초음파 분쇄 후 입자 제타 전극 값을 나타내는 도면이다.
 도 5는 텍스트린을 이용하여 제조된 나노 입자의 크기 분포 및 초음파 분쇄 전(5a)과 후(5b) 입자 크기 분포를 나타내는 도면이다.
 도 6은 텍스트린을 이용하여 제조된 나노 입자의 제타 전극 및 초음파 분쇄 후 입자 제타 전극 값을 나타내는 도면이다.
 도 7은 텍스트린을 이용하여 제조된 나노 입자의 크기 분포 및 초음파 분쇄 전(7a)과 후(7b) 입자 크기 분포를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0047] 실시예 1. 나노 전분입자의 제조

[0048] 1) 전분-코엔자임큐텐(CoQ10) 복합체 합성

[0049] 고아밀로오즈 옥수수전분 1g을 100mL 증류수에 분산한 후 121℃, 20 분간 가열하여 용해시켰다. CoQ10 200mg을 상기 전분 용액에 첨가시킨 후 300rpm으로 교반하면서 70℃에서 72시간 동안 반응시켰으며 반응 초기 2, 6 시 후에 반응 용액에 200W/cm² 강도로 3분간 초음파를 가하였다. 이 과정 중, CoQ10이 전분분자와 복합체를 형성하여 수용액 속에 고르게 분포하게 된다. 72 시간 후, 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 (×20,000 g)하여

침전시켜 회수하였다.

2) 전분-코엔자임큐텐(CoQ10) 복합체 분쇄

회수된 복합체를 물 100mL에 분산한 후 초음파를 이용하여 $750\text{W}/\text{cm}^2$ 강도로 5분 동안 분쇄하였다.

시험예 1. 입자의 크기 특성 관찰

입자 분석기 (Dynapro Titan, Wyatt Technology, SantaBarbara, CA)를 이용하여 상기 실시예 1에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 도 3에서 나타난 바와 같이 분쇄하기 전 전분-CoQ10 복합체는 $10\mu\text{m}$ 를 이루었으며, 초음파를 이용하여 복합체를 5분 동안 분쇄한 결과 대략 70%정도의 복합체가 100~300nm로 입자 크기가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 도 4에서 나타난 바와 같이 복합체를 분쇄한 후 제타 포텐셜 값이 0에서 -30mV로 입자 분산도가 향상된 것을 확인하였다.

실시예 2. 나노 전분입자의 제조

1) 텍스트린 제조

고아밀로오즈 옥수수 전분 25g을 100% 에탄올 100mL에 분한한 수 36% HCl 1mL을 가한 후 잘 교반하였다. 혼합된 현탁액을 20°C 에서 72 시간 반응한 후 모든 산과 가수분해 된 당이 제거될 때까지 70% 에탄올로 세척하였다. 그 후 아세톤으로 1회 세척한 후 40°C 에서 12 시간 동안 건조 후 분쇄 하였다.

2) 텍스트린-코엔자임큐텐(CoQ10) 복합체 합성

제조된 텍스트린 1g을 100mL 증류수에 분산한 수 121°C , 20 분간 가열하여 용해시켰다. CoQ10 200mg을 상기 전분 용액에 첨가시킨 후 300rpm으로 교반하면서 70°C 에서 72시간 동안 반응시켰으며 반응 초기 2, 6 시 후에 반응 용액에 초음파를 가하였다. 이 과정 중, CoQ10이 텍스트린 분자와 복합체를 형성하여 수용액 속에 고르게 분포하게 된다. 72 시간 후, 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 ($\times 20,000\text{ g}$)하여 침전시켜 회수하였다.

3) 텍스트린-코엔자임큐텐(CoQ10) 복합체 분쇄

회수된 복합체를 물 100mL에 분산한 후 초음파를 이용하여 $750\text{W}/\text{cm}^2$ 강도로 5분 동안 분쇄하였다.

시험예 2. 입자의 크기 특성 관찰

입자 분석기를 이용하여 상기 실시예 2에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 도 5에서 나타난 바와 같이 분쇄하기 전 텍스트린-CoQ10 복합체는 100~300nm를 이루었으며, 초음파를 이용하여 복합체를 5분 동안 분쇄한 결과 대략 50%정도의 복합체가 60~80nm로 입자 크기가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 도 6에서 나타난 바와 같이 복합체를 분쇄한 후 제타 포텐셜 값이 0에서 -50mV로 입자 분산도가 향상된 것을 확인하였다.

실시예 3. 나노 전분입자의 제조

1) 텍스트린 제조

상기 실시예 2에서는 텍스트린 제조 공정과 같다.

2) 텍스트린-beta-carotene 복합체 합성

[0069] 제조된 덱스트린 1g을 증류수 250mL에 분산한 후 가열하여 (121 ℃, 20 분) 덱스트린을 용해시켰다. iso-propyl ether 150 mL에 β-carotene 30mg을 용해시킨 후 덱스트린 용액 250 mL에 상기 iso-propyl ether 용액을 천천히 가하여 덱스트린 용액과 iso-propyl ether 용매 사이에서 상분리가 일어나게 하였다. 그 후 전분 용액 층을 교반하면서 (3000rpm) 50 ℃에서 72 시간 동안 반응시켰다. 72 시간 후 전분 용액에 침전된 덱스트린 부탄올 복합체를 원심분리를 ($\times 20,000\ g$) 통하여 회수하였다. 본 실시예에서 iso-propyl ether를 β-carotene의 용매로 사용한 이유는 iso-propyl ether는 전분과 복합체를 형성하지 않고 β-carotene을 잘 용해시키는 물과 상분리가 일어나는 용매이기 때문이다.

[0070] 3) 덱스트린-beta-carotene 복합체 분쇄

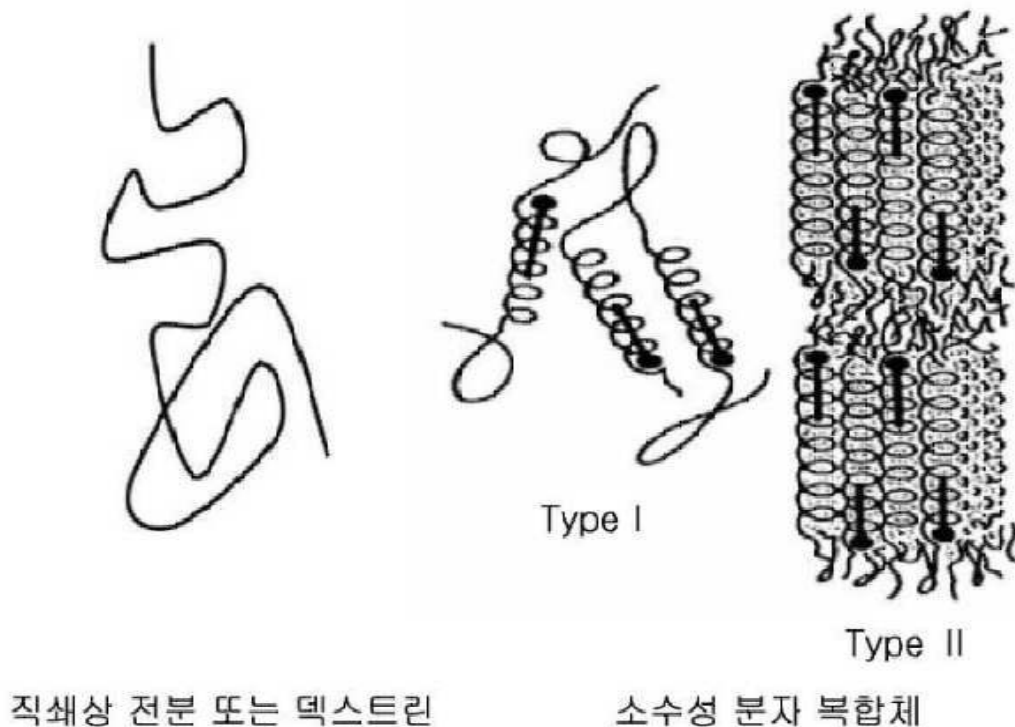
[0071] 회수된 복합체를 물 100mL에 분산한 후 초음파를 이용하여 $750\text{W}/\text{cm}^2$ 강도로 3분 동안 분쇄하였다.

[0072] 시험예 3. 입자의 크기 특성 관찰

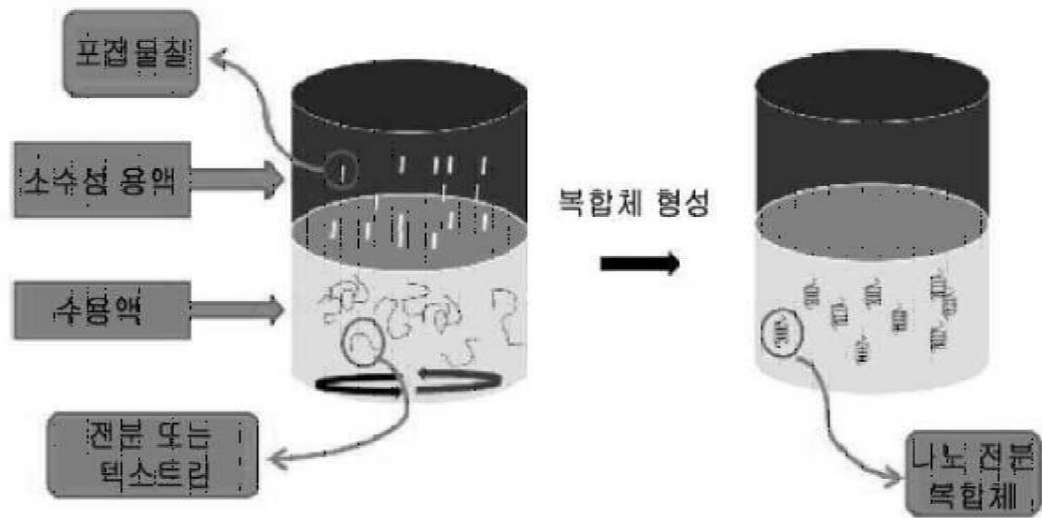
[0073] 입자 분석기를 이용하여 상기 실시예 3에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 도 7에서 나타난 바와 같이 분쇄하기 전 덱스트린-beta-carotene 복합체는 150~200nm와 70 μm 크기의 입자들로 이루어졌으며, 초음파를 이용하여 복합체를 3분 동안 분쇄한 결과 대부분의 복합체가 20~50nm로 입자 크기가 감소하는 것을 확인하였다.

도면

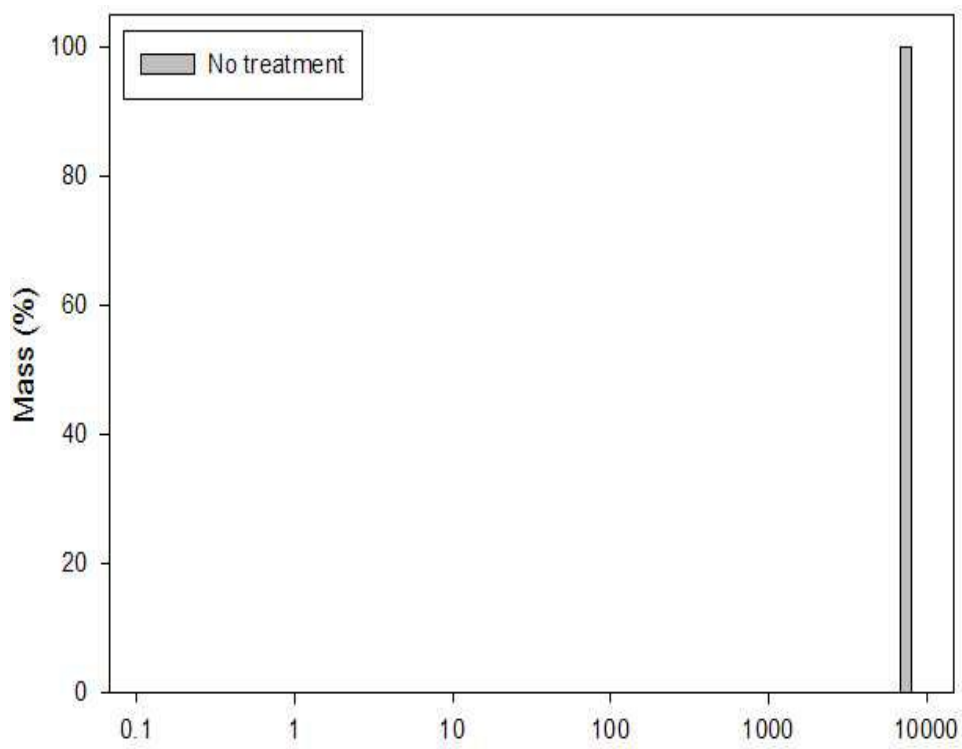
도면1



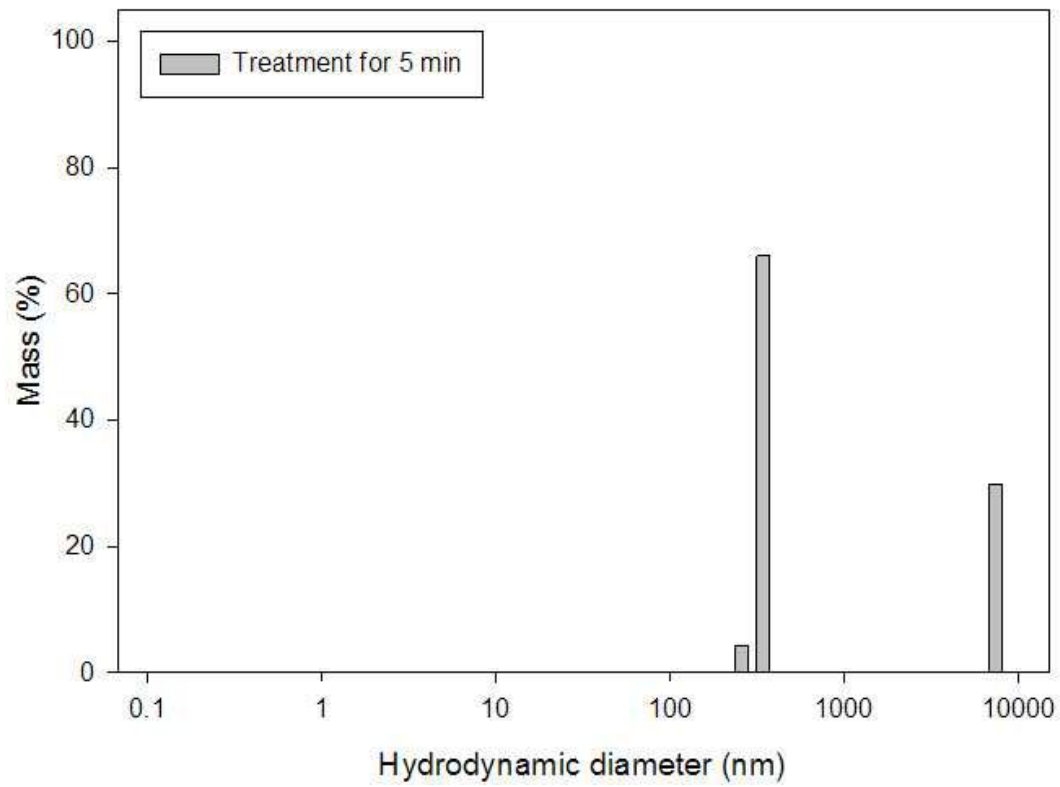
도면2



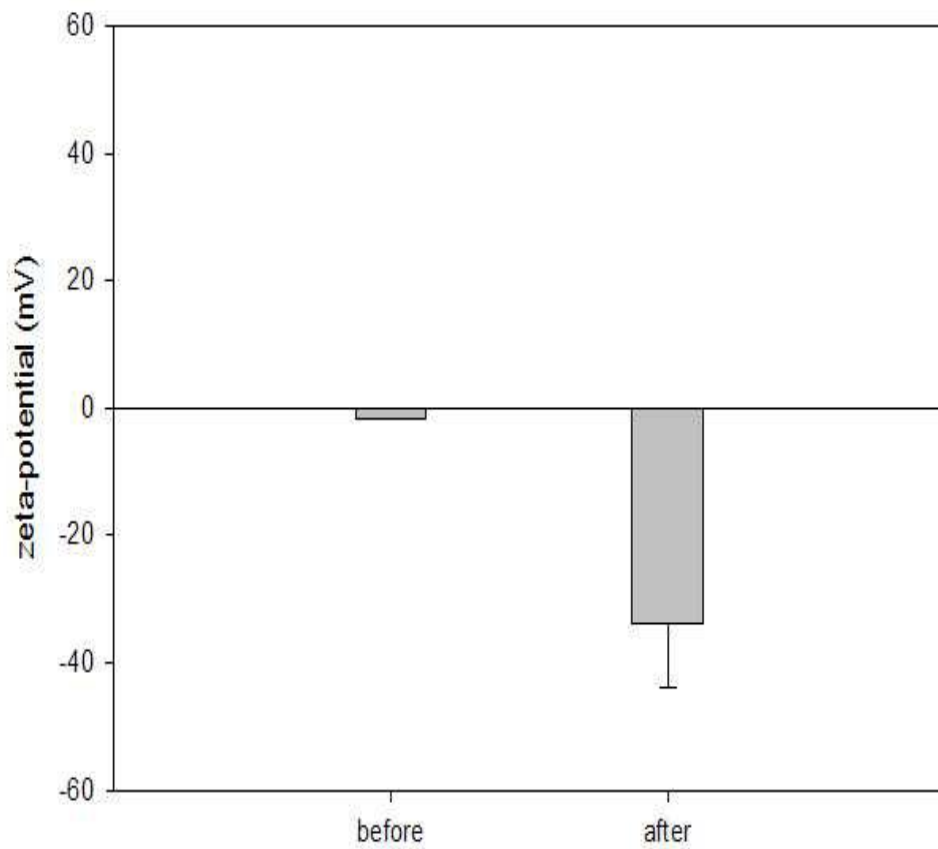
도면3a



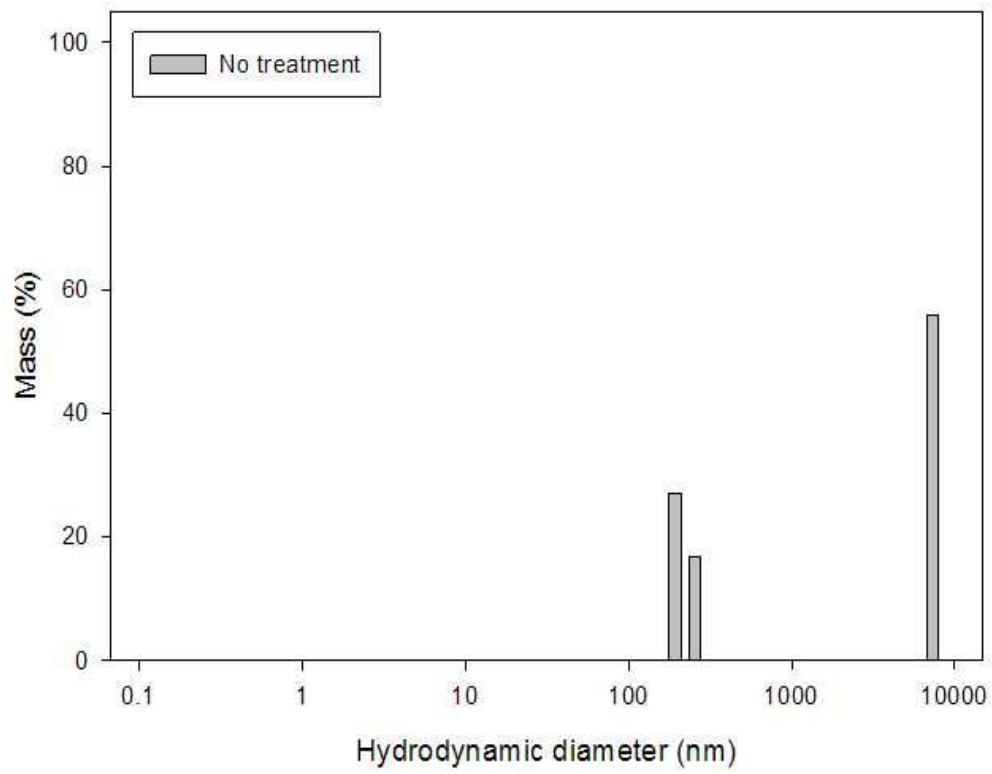
도면3b



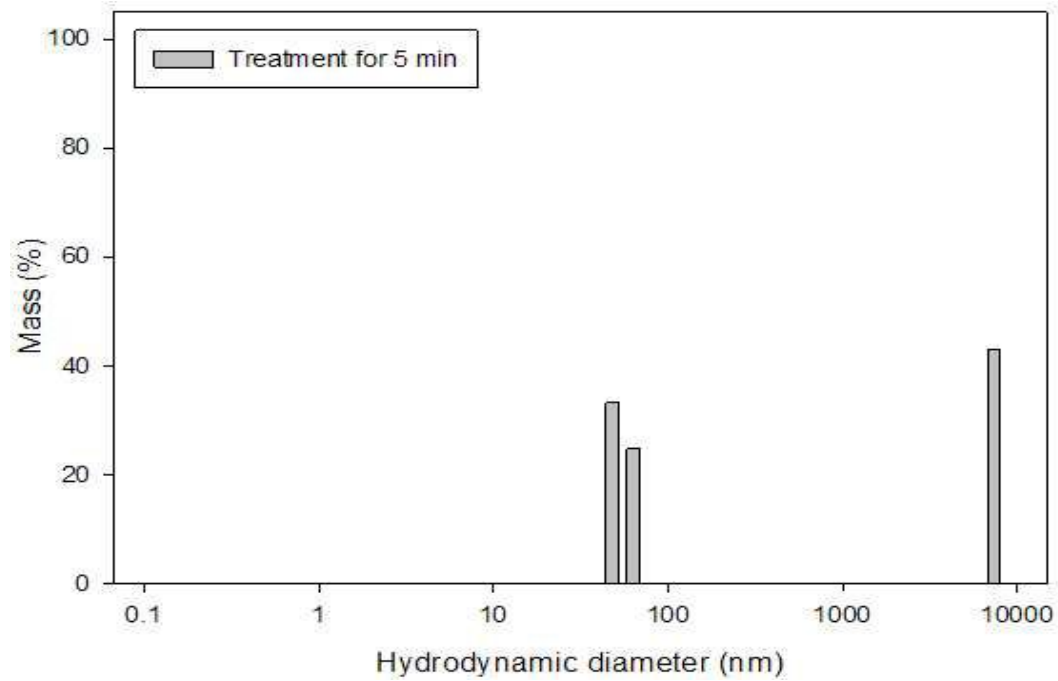
도면4



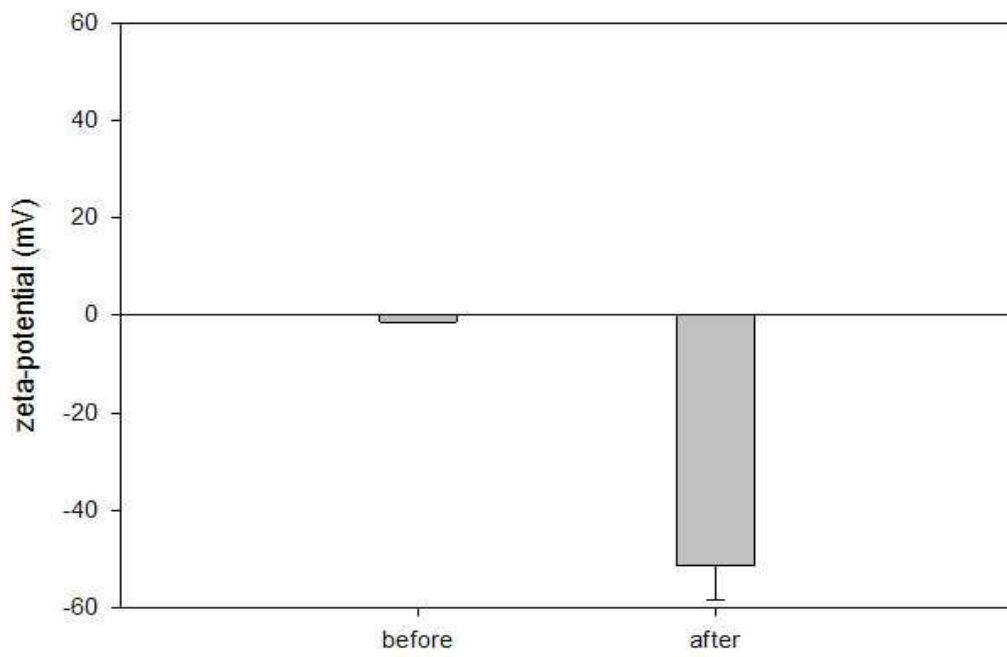
도면5a



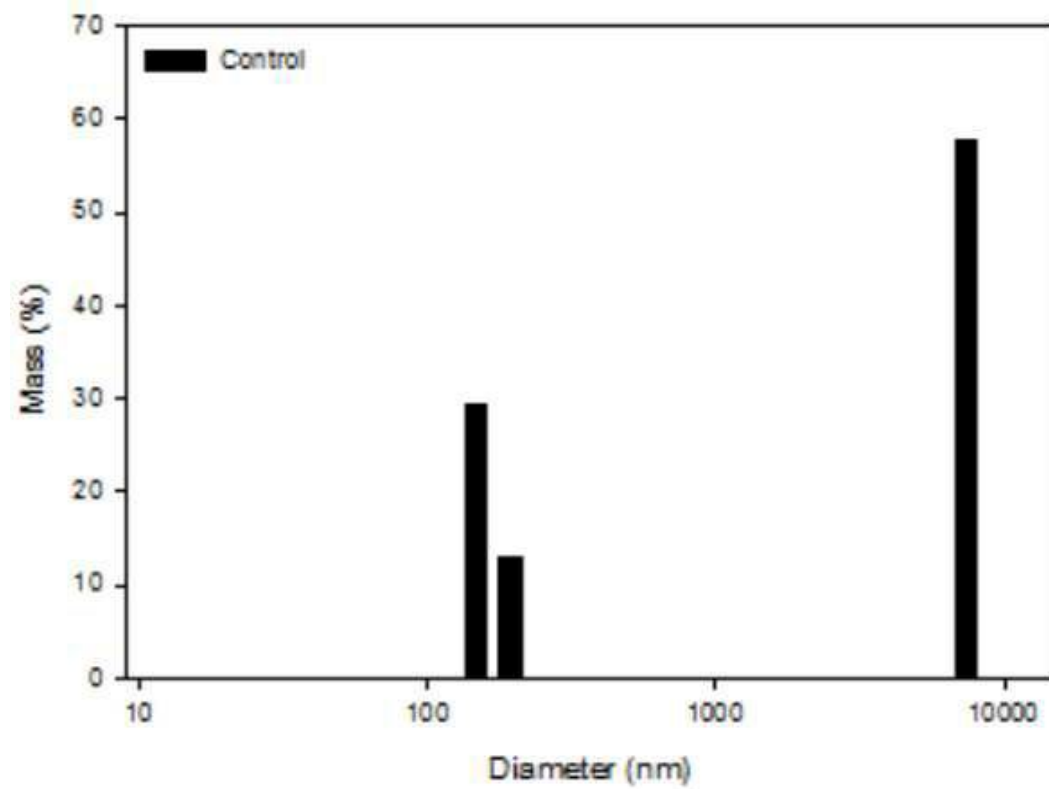
도면5b



도면6



도면7a



도면7b

