



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년03월11일
(11) 등록번호 10-0887699
(24) 등록일자 2009년03월02일

(51) Int. Cl.

C08B 31/00 (2006.01) C08B 30/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0087184

(22) 출원일자 2008년09월04일

심사청구일자 2008년09월04일

(56) 선행기술조사문헌

논문: 한국식품과학회지

KR100540607 B1

JP2006282785 A

US5900066 A

(73) 특허권자

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제 캠퍼스내

(72) 발명자

백무열

경기도 성남시 분당구 서현동 한양 아파트 302-305

최현식

경기도 오산시 양산동 늘푸른오스카빌아파트 104-1501

김병용

경기도 용인시 수지구 신봉동 신LG 2차빌리지 218-703

(74) 대리인

특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 이시근

(54) 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전분에 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하는 단계; 상기 전분 현탁액에 산화 프로필렌을 첨가하는 단계; 상기 산화 프로필렌이 첨가된 전분 현탁액에 초고압을 가하는 단계; 및 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 하이드록시프로필화 전분을 얻는 단계를 포함하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20070401034016

부처명 농촌진흥청

연구사업명 바이오 그린21 사업 기능성소재 연구단

연구과제명 초고압 처리를 이용한 화학변형 전분 제조기술 개발 및 물리화학적 특성 연구

주관기관 농촌진흥청 바이오그린 21 연구사업단

연구기간 2007.04.01~2009.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

전분에 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하는 단계;
 상기 전분 현탁액에 산화 프로필렌을 첨가하는 단계;
 상기 산화 프로필렌이 첨가된 전분 현탁액에 100 MPa 이상의 초고압을 가하는 단계; 및
 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 하이드록시프로필화 전분을 얻는 단계;
 를 포함하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계에서, 상기 전분의 함량은 전분 현탁액 총중량에 대하여 0.05 내지 40 중량% 인 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 전분 현탁액에 팽윤억제제를 첨가하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 팽윤억제제는 황산나트륨인 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 전분 현탁액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 8 내지 12 로 조절하는 단계를 더 포함하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 전분 현탁액에 산화 프로필렌을 첨가하는 단계에서, 상기 산화 프로필렌은 건조 전분의 총량에 대하여 2 내지 40 중량%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
 상기 초고압을 가하는 단계는 25℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1항에 있어서,
 상기 초고압을 가하는 단계는 5 내지 30분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 하이드록시프로

필화 전분의 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 초고압을 가하는 단계 이후에, 상기 초고압 처리된 전분 현탁액에 산성 용액을 첨가하여 pH를 5 내지 6으로 조절하는 단계를 더 포함하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법에 대한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전분 현탁액에 치환제인 산화 프로필렌(Propylene Oxide)을 첨가한 후 초고압 처리를 하여 하이드록시프로필화 전분을 제조하는 방법에 대한 것이다.

배경 기술

- <2> 전분은 포도당 분자가 α -1,4 및 α -1,6 글루코시드(glucoside) 결합으로 연결되어 있는 자연계에 존재하는 거대 생체 고분자로서, 인류가 섭취하는 열량의 70~80%를 공급한다. 이러한 전분은 식품 분야뿐만 아니라 다른 여러 분야에서도 널리 사용되고 있는 중요한 원료 중의 하나이다. 따라서 전분은 전분 고유의 특성 이외에 특수한 물리적 특성을 가진 다양한 전분제조를 위해서 물리적 또는 화학적 방법으로 변성시키게 된다.
- <3> 변성된 전분은 새로운 성질을 갖게 될 뿐만 아니라 전분이 원래 가지고 있는 불리한 성질을 개선할 수도 있다. 예를 들면, 분해 전분은 전분의 점도를 감소시켜 농도가 높은 호화액을 만들 수 있다. 또한, 분자 사슬을 가교시킨 가교전분은 전분 입자 내에 견고한 고분자 네트워크가 형성되어 내전단력, 내열성, 내산성 등의 성질을 갖게 된다. 그리고 전분 사슬에 인산기, 초산기, 하이드록시알킬기 등이 붙은 전분 에스테르 또는 에테르 등은 전분의 하이드록시 수를 감소시켜서 분자들의 재결합을 억제하여 노화를 억제하고 호화 온도를 낮추는 특징을 가지고 있다.
- <4> 우리나라 식품첨가물공전에서는, JECFA (joint FAO/WHO expert committee on food additives)에 수록되어 있는 변성 전분 중 산화전분, 아세틸아디핀산 인산이전분, 아세틸인산이전분, 옥테닐호박산나트륨전분, 인산일전분, 인산이전분, 인산화인산이전분, 초산전분, 하이드록시프로필인산이전분 및 하이드록시프로필전분만을 사용하도록 허용하고 있으며, 이들의 안전한 이용을 위한 성분 규격을 정하고 있다.
- <5> 초고압 처리는 비가열처리 가공방법으로서, 기존의 가열처리에 의한 식품의 조직감 및 풍미 저하 등을 극복할 수 있는 방법이다. 초고압 처리는 파스칼의 원리에 근간한 기술인데, 압력 매체로 물이나 오일을 이용해, 100~1,000 MPa의 압력을 순간적으로 균일하게 전달시키는 기술이다.
- <6> 열처리와 압력처리 과정을 거쳐서 가공된 식품은 모두 소화성이 향상되는 장점이 있다. 또한 열처리는 화학변화가 많이 일어나지만, 이에 반하여 압력처리는 화학적으로 큰 변화를 일으키지 않는 장점이 있다. 따라서 초고압 처리는 식품 내 주요 성분을 변성시키지 않아 식품의 신선감을 유지시킬 수 있는 가공기술로 평가되고 있다.
- <7> 초고압이 생체 고분자에 미치는 효과는, 분자간의 공간을 줄이고 사슬간의 반응을 촉진시키는 데 있다. 이러한 초고압 기술은 설비 비용이 고가이고 한 번에 처리할 수 있는 시료의 양이 제한되어 있다는 단점 때문에 아직까지는 식품산업에 널리 이용되지 못하고 있는 실정이다. 그러나 최근 초고압 기술을 위한 설비 비용이 저렴해지고 한 번에 처리할 수 있는 시료의 양을 증가시키는 등 초고압 처리 관련기술의 발달하고 있다. 게다가 기존의 가열 가공방식과는 달리 초고압 처리된 식품은 영양소 파괴가 최소화되고 풍미를 유지할 수 있다는 장점이 부각되면서, 일본 등 일부 국가에서 시판되는 과일 주스나 젤리 등의 식품 분야에서 초고압 기술이 사용되고 있다.
- <8> 또한 초고압 기술은 가열처리 없이 식품 중 유해 미생물의 살균이 가능하여 식품의 향미를 보존하면서 저장성을 증진시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서 현재 미국, 유럽 등 선진국에서는 새로운 비가열 가공방법의 일환으로 초고압 기술과 관련된 다양한 연구들이 진행 중에 있다.
- <9> 이와 같이 초고압 처리에 의한 미생물의 살균과 단백질의 변성 등은 그 작용 기작이 상당 부분 확립되어 있는

편이다. 이에 반해 초고압 처리기술을 다른 분야에 적용한 경우의 예를 찾아보기는 어려운 실정이다.

- <10> 최근, 초고압 처리기술을 전분 가공분야에 적용하기 위한 시도가 일부 있었다. 그 결과 초고압 처리가 전분 입자의 형태학적인 변화를 일으키거나 전분의 호화를 야기한다는 연구결과들과, 초고압을 이용한 전분의 가수분해 및 가수분해 산물의 특성 등에 관한 연구결과들이 보고된 바 있다. 그러나 전분에 초고압 처리를 적용하는 것에 관한 연구는 아직까지 극히 미미한 실정이다. 특히 초고압을 이용한 화학적 변성 처리를 거친 전분의 특성에 관한 연구는 거의 전무하다. 또한 통상적인 하이드록시프로필화 전분의 제조 방법은 반응 시간이 20시간 이상으로, 반응시 많은 시간을 필요로 하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <11> 본 발명은 초고압 기술을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법을 제공하기 위한 것이다

과제 해결수단

- <12> 본 발명은 전분에 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하는 단계; 상기 전분 현탁액에 산화 프로필렌을 첨가하는 단계; 상기 산화 프로필렌이 첨가된 전분 현탁액에 초고압을 가하는 단계; 및 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 하이드록시프로필화 전분을 얻는 단계를 포함하는 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법을 제공한다.
- <13> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계에서, 상기 전분의 함량은 전분 현탁액 총중량에 대하여 0.05 내지 40 중량% 이하일 수 있다.
- <14> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 전분 현탁액에 팽윤억제제를 첨가하는 더 포함할 수 있다.
- <15> 상기 팽윤억제제는 황산나트륨일 수 있다.
- <16> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 전분 현탁액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 8 내지 9로 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <17> 상기 전분 현탁액에 산화 프로필렌을 첨가하는 단계에서, 상기 산화 프로필렌은 건조 전분의 총량에 대하여 2 내지 15 중량%로 첨가될 수 있다.
- <18> 상기 초고압을 가하는 단계는 25℃에서 수행될 수 있다.
- <19> 상기 초고압은 100 MPa 이상의 압력일 수 있다.
- <20> 상기 초고압을 가하는 단계는 5 내지 30분 동안 수행될 수 있다.
- <21> 상기 초고압을 가하는 단계 이후에, 상기 초고압 처리된 전분 현탁액에 산성 용액을 첨가하여 pH를 5 내지 6으로 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다.

효 과

- <22> 본 발명의 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법은 그 공정이 간편하고 반응 시간이 짧으며 비용이 절감되는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 전분은 천연 전분에 비해 개선된 용해도, 팽윤력 및 호화 특성을 가진다. 또한 본 발명에 따른 하이드록시프로필화 전분의 제조방법은 미생물 살균효과, 효소 불활성화 효과, 가공시 원료가 가지는 천연의 향과 맛, 그리고 영양성분의 변화나 손실을 방지하는 효과 등이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <23> 본 발명의 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 제조방법은, 전분 현탁액을 제조하는 단계; 상기 전분 현탁액에 산화 프로필렌을 첨가하는 단계; 상기 산화 프로필렌이 첨가된 전분 현탁액에 초고압을 가하는 단계; 및 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 초산 전분을 얻는 단계를 포함하여 이루어진다.
- <24> 이하에서 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다.
- <25> 본 발명에 이용될 수 있는 전분으로는, 쌀, 밀, 보리, 옥수수, 감자, 고구마, 카사바 등이 있으며, 이에 한정되

지 않는다. 본 발명은 종래 통상적인 방법으로 제조되는 모든 종류의 전분을 이용할 수 있다.

- <26> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계에서, 전분에 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조할 수 있다. 이러한 전분 현탁액의 제조방법은 이 기술분야에 널리 공지된 방법이므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- <27> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계에서, 상기 전분의 함량은 전분 현탁액 총중량에 대하여 40 중량% 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로 0.05 내지 40 중량%가 가장 바람직하다. 상기 전분의 함량이 0.05 중량% 미만이면 전분 현탁액의 농도가 낮아 반응성 및 효율이 낮은 문제점이 발생할 수 있다. 상기 전분의 함량이 40 중량%를 초과하는 경우에는 전분 현탁액의 점도가 높아지거나, 전분 입자 사이에 적절한 물의 양이 부족하여 치환반응이 이루어지기 어려워지는 문제가 발생할 수 있다.
- <28> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 전분 현탁액에 팽윤억제제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 팽윤억제제는 황산나트륨인 것이 바람직하다. 상기 팽윤억제제의 첨가 방법은 이 기술분야에 널리 공지된 방법이므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- <29> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 전분 현탁액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 8 내지 9로 조절할 수 있다. 상기 염기성 용액은 이 분야에 널리 알려진 것들이 사용될 수 있으며, 수산화나트륨 용액이 바람직하다. 수산화나트륨 용액 등과 같은 염기성 용액을 이용해 pH를 조절해 주는 방법은 통상적인 초산전분의 제조법과 다르지 않으므로, 본 명세서에는 자세하게 기재하지 않는다.
- <30> 상기 전분 현탁액을 제조한 후에는, 치환제로서 산화 프로필렌(Propylene Oxide)을 첨가한다. 이 때, 산화 프로필렌을 첨가하면서 pH를 일정하게 유지하기 위해서 수산화나트륨 용액 등과 같은 염기성 용액을 함께 첨가할 수도 있다.
- <31> 상기 산화 프로필렌은 건조 전분의 총량에 대하여 2 내지 15 중량%로 첨가될 수 있다. 상기 산화 프로필렌의 함량이 2 중량% 미만이면, 치환반응의 효과가 미미해지는 단점이 발생할 수 있다. 상기 산화 프로필렌의 함량이 40 중량%를 초과하는 경우에는 미국 식품의약국(FDA) CFR(Code of Federal Regulations)에서 정한 식품용 변성전분의 프로필렌기의 양을 초과하는 문제점이 있을 수 있다. 그러나 식품 용도 이외에 다른 산업에서의 용도로 사용되는 경우에는 필요에 따라 40 중량% 이상의 함량으로 산화 프로필렌을 사용할 수도 있다.
- <32> 다음으로, 상기 산화 프로필렌이 첨가된 전분 현탁액을 초고압 처리한다. 전술한 바와 같이, 초고압 처리는 비가열 가공방법의 일종이다. 초고압 처리는 기존의 가열처리에 의한 식품의 조직감 및 풍미 저하 등을 극복할 수 있는 새로운 가공기술로 각광받고 있다.
- <33> 본 발명에서 초고압이란 100 MPa 이상의 압력을 의미한다. 본 발명에서 상기 전분 현탁액에 가해지는 압력은 100 내지 1000 MPa이 바람직하다. 상기 전분 현탁액에 가해지는 압력이 100 MPa 미만인 경우에는 하이드록시프로필화 반응 능력이 떨어질 수 있으며, 현재 상업적으로 사용되고 있는 초고압기의 경우 1000 MPa을 초과하는 경우가 거의 없으므로 1000 MPa까지 사용하는 것이 바람직하다.
- <34> 상기 초고압을 가하는 단계는 상온(25℃)에서 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 치환 전분은 인위적인 열처리 과정을 거치지 않고 제조된다. 상온 미만이나 상온을 초과하여 초고압 처리를 수행할 경우에는 별도의 냉각장치나 가열장치가 필요한 문제점이 발생할 수 있다.
- <35> 본 발명에 따른 초고압을 이용한 치환 전분의 제조방법은, 가열과정이 없이도 가열과정이 포함된 기존의 일반적인 방법으로 제조한 치환 전분과 유사한 물리화학적 특성을 갖는 치환 전분의 제조가 가능하다. 따라서 본 발명의 초고압 기술을 이용하면 별도의 가열공정이 필요하지 않으므로 에너지를 절감할 수 있고, 또한 치환 전분의 생산 시간을 단축할 수 있는 효과가 있다. 게다가, 본 발명에 따른 초고압을 이용하면, 강한 압력으로 인해 미생물이 살균되고 효소가 불활성화되며, 단백질의 응고 및 전분의 호화 등이 일어날 수 있는 등의 부가 효과도 함께 얻을 수 있다.
- <36> 상기 전분 현탁액에 초고압을 가하는 시간은 5 내지 30분 정도가 바람직하다. 초고압을 가하는 시간이 5분 미만이면 본 발명의 하이드록시프로필화 반응 효과가 미미하고, 30분을 초과하는 경우에는 공정시간이 길어지는 문제점이 발생할 수 있다.
- <37> 본 발명의 초고압을 이용한 초산전분의 제조 방법은, 통상적인 제조방법과 같이 20 시간 이상의 긴 반응시간이 필요하지 않으면서도 높은 치환도를 나타내는 효과가 있다. 또한 본 발명의 초산전분은 천연전분에 비해 상당히 개선된 용해도, 팽윤력 그리고 호화 특성 등을 가진다. 본 발명에 따른 하이드록시프로필화 전분의 제조방법은 반응 시간이 단축되므로, 종래의 방법에 비해 공정을 단순화할 수 있고 생산성을 향상시킬 수 있음은 이미 살펴

본 바와 같다.

<38> 상기 초고압을 가하는 단계 이후에, 상기 초고압 처리된 전분 현탁액에 산성 용액을 첨가하여 pH를 5 내지 6으로 조절하는 단계를 더 포함할 수도 있다. 이는 치환 반응을 종결시키기 위함이다. 상기 산성 용액의 종류는 염산 등 일반적인 산성 용액이면 무엇이든 사용가능하지만, 산성 용액의 농도가 높으면 전분이 산에 의해 가수분해될 수 있으므로, 1N 내외의 낮은 농도의 산 용액을 사용하는 것이 바람직하다.

<39> 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 초산 전분을 얻는다. 이 과정은 이 기술분야에 널리 알려진 방법에 해당하므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다. 본 발명에서는, 초고압 처리된 전분 현탁액을 증류수로 세척한 후 건조시켜서 하이드록시프로필화 전분을 얻는다.

<40> 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 하기 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이며, 첨부된 특허청구범위에 따른 본 발명의 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<41> 실시예

<42> 실시예 1: 하이드록시프로필화 전분의 제조

<43> 옥수수 전분 200g(고형분 무게 기준)에 옥수수 전분 중에 포함된 수분과 증류수의 합이 800g이 되도록 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하였고, 건조 전분 총량에 대하여 8 중량%의 Na₂SO₄를 첨가한 다음, 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. 그 후, 산화 프로필렌(PO)을 건조 전분 총량에 대하여 각각 4, 8 12 중량%로 일정량씩 천천히 첨가하였다. 산화 프로필렌의 첨가가 완료되면, 상기 전분 현탁액을 플라스틱 파우치 팩에 넣어 밀봉하여 균일하게 흔들어 준 후, 전분 현탁액이 담긴 플라스틱 파우치팩을 초고압 장치(Autoclave Engineers, A division of Snap-tite, Inc.)에 넣고 압력 전달 매개(pressure medium)로서 증류수를 이용하여 상온(25℃), 100, 200, 300, 400 MPa에서 15분간 압력을 가하였다. 초고압 처리 후 시료는 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하여 반응을 종료하였고, 전분 고형분 대비 5배의 증류수로 수회 수세하여 건조시켜 분쇄한 후 80 메쉬 (180 μm 이하) 체에 통과시켜 하이드록시프로필화 전분을 얻었다. 이 하이드록시프로필화 전분은 하기 설명하는 실시예들의 시료로 사용되었다. 도 1은 본 발명의 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분 제조방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다.

<44> 실시예 2: 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분의 하이드록시프로필기 함량 및 치환도 측정

<45> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1을 통해 얻은 초고압을 이용한 초산전분의 하이드록시프로필기의 정량은 Johnson의 방법[Johnson DP. Determination of the hydroxypropyl group in starch ethers. Anal. Chem. 41: 859-860 (1969)]에 따라 측정하였으며, 닐하이드린(ninhydrin)으로 발색시켜 스펙트로포토미터(SP-830 plus, Barnstead International, U.S.A.)를 이용하여 590 nm에서 흡광도를 측정하였다. 표준곡선은 프로필렌 글리콜 표준용액을 농도별로 희석하여 제조한 후 590 nm에서 흡광도를 측정하여 작성하였다. 시료의 흡광도로부터 구한 프로필렌 글리콜의 값에 전환 팩터 0.7763을 곱해 하기 식 1에 따라 하이드록시프로필기로 환산하였으며, 치환도(DS, degree of substitution)는 Johnson의 방법에 따라 하기 식 2로 계산하였다. 측정된 하이드록시프로필기 및 치환도를 하기 표 1 및 표 2에 표시하였다.

<46> 비교예: 일반적인 방법으로 하이드록시프로필화 전분 제조

<47> 전분 현탁액에 1N NaOH를 이용하여 pH를 8.0~8.5로 조절한 후, 산화 프로필렌을 건조 전분 총량에 대하여 각각 4, 8 및 12 중량%로 일정량씩 천천히 첨가하였다. 그 후 45℃에서 20시간 교반하여 반응시키고, 1N HCl을 사용하여 pH 5.5로 중화하고 반응을 종료하여 하이드록시프로필화 전분을 얻었다. 하기 식 1로 하이드록시프로필기의 양을, 그리고 식 2로 치환도를 계산하여, 측정된 하이드록시프로필기 및 치환도를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

<48> [식 1]

$$\% \text{ 하이드록시프로필} = \frac{C \times 0.7763 \times 10 \times D}{\text{검체의 채취량 (mg)}}$$

<49> 검체의 채취량 (mg)

<50> C : 표준곡선에서 구한 프로필렌 글리콜 의 양 (μg/ml)

<51> D : 희석배수

<52> [식 2]

$$DS = \frac{162 \text{ 하이드록시프로필\%}}{5800 - 58 \text{ 하이드록시프로필\%}}$$

<53>

<54> [표 1] 압력의 영향에 따른 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 하이드록시프로필기 및 치환도

전분 형태			하이드록시프로필기	치환도(DS)
천연 옥수수 전분			0.000 ^f	0.0000 ^e
하이드록시프로필화 전분				
P0 ¹⁾	시간	제조방법		
12 wt%	20 시간	45℃	10.723±1.816 ^a	0.3364±0.0644 ^a
12 wt%	15 분	0 MPa	3.648±0.424 ^e	0.1058±0.0127 ^d
		100 MPa	5.044±0.439 ^d	0.1484±0.0136 ^d
		200 MPa	5.034±0.438 ^d	0.1481±0.0136 ^d
		300 MPa	6.725±0.433 ^c	0.2014±0.0139 ^c
		400 MPa	8.170±0.430 ^b	0.2486±0.0142 ^b
12 wt%	5 분	400 MPa	7.801±0.757 ^{bc}	0.2365±0.0249 ^{bc}
	25분	400 MPa	8.230±0.447 ^b	0.2505±0.0149 ^b

¹⁾ P0 : 산화 프로필렌 함량(중량%)

* 서로 다른 알파벳으로 표시되는 표 내의 평균값은 유의적 차이를 보임(p<0.05)

<55>

<56> [표 2] 치환제 함량의 영향에 따른 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 하이드록시프로필기 및 치환도

전분 형태			하이드록시프로필기	치환도(DS)
천연 옥수수 전분			0.000 ^f	0.0000 ^f
하이드록시프로필화 전분				
P0 ¹⁾	시간	제조방법		
4 wt%	20 시간	45℃	5.136±0.426 ^d	0.1513±0.0132 ^d
8 wt%			6.719±0.433 ^c	0.2012±0.0139 ^c
12 wt%			10.723±1.816 ^a	0.3364±0.0644 ^a
0 wt%	15 분	400 MPa	0.000 ^f	0.0000 ^f
4 wt%			3.587±0.417 ^e	0.1039±0.0125 ^e
8 wt%			6.275±0.420 ^{cd}	0.1871±0.0134 ^{cd}
12 wt%			8.170±0.430 ^b	0.2486±0.0142 ^b

¹⁾ P0 : 산화 프로필렌 함량(중량%)

* 서로 다른 알파벳으로 표시되는 표 내의 평균값은 유의적 차이를 보임(p<0.05)

<57>

<58> 치환제(P0) 함량이 12 중량%로 일정할 때 압력 레벨과 압력처리 시간이 치환도에 미치는 영향을 상기 표 1에 나타내었다. 비교예의 일반적인 방법의 경우 치환도가 0.3364로 가장 높게 나타났으며, 초고압처리 방법은 치환도가 0.1058에서 0.2486으로 압력 레벨의 상승에 따라 치환도가 증가하는 경향이 관찰된다. 그리고 400 MPa에서 5 분, 15분, 25분의 압력 처리 시간에 따른 치환도는 유의적인 차이를 보이지 않는다.

<59>

압력이 400 MPa로 일정할 때 치환제(P0) 함량에 따른 치환도의 영향을 상기 표 2에 나타내었다. 비교예의 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 치환도는 P0 함량 4~12 중량%에 따른 치환도가 0.1513~0.3364로, 치환제의 양이 늘어날수록 증가하는 경향이 보인다. 초고압 처리를 한 경우도 치환도가 0.1039에서 0.2486로 증가하는 동일한 양상이 관찰된다.

<60>

실시예 3: 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분의 용해도 및 팽윤력

<61>

천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 제조된 초고압 처리 하이드록시프로필화 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 측정하였다. 즉, 전분 0.5 g을 30 ml의 증류수에 분산시켜 20~90℃까지 10℃ 간격으로 30분간 가열하고 3,000 rpm으로 60분간 원심분리 한 후 상등액은 120℃에서 4 시간 이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침

전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식 3 및 4에 의하여 용해도 및 팽윤력을 각각 구하였다.

<62> [식 3]

$$\text{용해도}(\%) = \frac{\text{가용성 전분무게} \times 100}{\text{시료 건조무게}}$$

<63>

<64> [식 4]

$$\text{팽윤력} = \frac{\text{침전물의 무게} \times 100}{\text{시료 건조무게} \times (100 - \text{용해도}\%)}$$

<65>

<66> 용해도는 전분 입자가 물에 어느 정도 용출 및 용해되는지를 알아보는 것으로, 천연 옥수수 전분, 일반적인 방법(열처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화 전분)과 초고압 처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화 전분의 용해도를 도 2 및 3에 나타내었다.

<67> 도 2에 나타난 바와 같이, 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 전분(가열처리, 산화 프로필렌 함량 12 중량%; 열-PO 12 wt%로 표시함)의 용해도는 70℃까지 전체적으로 천연 옥수수 전분 0.9~5.1%에 비해 2.4~5.9%로 약간 높은 용해도를 보이다가, 80℃부터 급격히 증가(15.3%)하여 천연 옥수수 전분(6.6%) 보다 높아졌고 90℃에서는 39.2%로 천연 옥수수전분 7.6%의 5배의 용해도가 관찰된다. 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 경우도 마찬가지로 70℃까지는 전체적으로 천연 옥수수 전분 0.9~5.1%에 비해 1.3~6.4%로 약간 높은 용해도를 보이다가 80℃부터 증가하여 천연 옥수수 전분보다 높아지는 경향을 보인다.

<68> 도 3은 압력이 400 MPa로 일정할 때 치환제인 산화 프로필렌(PO) 함량이 용해도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시 프로필화 옥수수 전분과 마찬가지로 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분도 80℃부터 치환제(PO)의 양이 증가할수록 용해도가 증가하는 경향이 관찰되고, 90℃에서는 치환제의 양이 4, 8, 12 중량%로 증가할수록 용해도도 각각 16, 18.2, 19.4%로 증가되는 것이 관찰된다.

<69> 팽윤력은 전분 입자가 팽윤하여 터지기 전까지 최대로 수분을 흡수할 수 있는 능력을 말하는 것으로, 천연 옥수수 전분, 일반적인 방법과 초고압 처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화 전분의 팽윤력을 도 4 및 5에 나타낸다.

<70> 도 4에서 변성되지 않은 천연 옥수수 전분의 팽윤력은 20~60℃에서는 1.9~2.9로 일정하다가 70℃에서 8.1로 증가하기 시작하여 80℃에서 9.6, 90℃에서 16.5로 다소 완만하게 증가하는 경향을 나타낸다. 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 팽윤력은 20~50℃에서 1.9~2.0으로 일정하다가 60℃에서 6.2로 증가하기 시작하여 90℃까지 10.1~31.6으로 급격하게 증가하는 경향을 나타내면서, 변성되지 않은 천연 옥수수 전분 보다 전체적으로 높은 팽윤력을 나타냄을 알 수 있다. 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분은 20~70℃까지는 천연 옥수수 전분의 팽윤력과 비슷하다가 80~90℃에서는 천연 옥수수 전분 보다 높은 팽윤력을 보여 주었다. 압력 레벨에 따른 영향은, 80~90℃에서 압력처리 하지 않은 샘플(0 MPa)이 10.5~19.4로 가장 낮게 나타났으며 100~400 MPa로 압력 처리 한 샘플들은 11.4~23.9로 샘플들간의 유의적인 차이는 관찰되지 않았다.

<71> 도 5는 압력이 400 MPa로 일정할 때 치환제(PO) 함량이 팽윤력에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분은 60℃부터 급격한 팽윤력의 증가를 보인다. 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분은 70℃까지는 천연 옥수수전분과 비슷한 양상을 보이다가 80℃부터 팽윤력이 증가하기 시작하였다. 90℃에서는 치환제(PO)의 양이 4, 8, 12 중량%로 증가할수록 팽윤력도 각각 18.9, 20.3, 22.2로 증가되는 것이 관찰된다.

<72> 이와 같이, 천연 옥수수 전분보다 변성된 하이드록시프로필화 전분의 팽윤력과 용해도가 증가하는 이유는 친수성 치환기의 도입으로 인하여 전분 입자 내부에 수소결합이 형성되어 수분 보유력이 증가되기 때문으로 되는 것으로 설명될 수 있다. 즉, 치환도가 증가할수록 팽윤력과 용해도도 함께 증가하는 것이다. 그리고 이러한 반응은 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분의 용해도와 팽윤력이 60℃ 이상에서 상승하는 것이 관찰되면서, 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 전분뿐만 아니라 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분에서도 이러한 반응이 일어났을 것으로 판단된다.

<73> 실시예 4: 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분의 등온흡습곡선

<74> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 초고압 처리한 하이드록시프로필화 전분의 등온흡습곡선을 Koo 등의 방법[Koo HJ, Park SH, Jo JS, Kim BY, Hur NY, Baik MY. Physicochemical characteristics of 6-year-old Korean ginseng starches. Food Sci. Technol./LWT 38: 801-807 (2005)]을 이용하여 측정하였다. 시료 약 1g을 칭량용기에 정량한 다음 25의 온도에서 수분활성도가 0.11~0.94로 일정하게 유지된 데시케이터에 넣고 24 시간마다 무게의 변화를 측정하여 2~3일간 시료의 무게 변화가 없을 때의 평형 수분함량을 측정하여 나타내었다. 이때 상대습도의 조절을 위해 사용한 포화 염 용액의 수분활성도 값은 아래 표 3과 같다.

<75> [표 3]

포화 염 용액	포화시 수분활성도 (25℃)
리튬 클로라이드	0.113±0.003
포타슘 아세테이트	0.225±0.003
마그네슘 클로라이드	0.328±0.002
마그네슘 니트레이트	0.529±0.002
소듐 브로마이드	0.576±0.004
소듐 클로라이드	0.753±0.001
암모늄 설페이트	0.810±0.003
포타슘 니트레이트	0.936±0.006

<76>

<77> 등온흡습곡선은 제한된 수분 상태에서의 수분 흡습정도를 나타낸 것이다. 천연 옥수수 전분, 일반적인 방법(열-PO 12 wt%)과 초고압 처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화전분의 등온흡습곡선을 하기 도 6 및 7에 나타내었다. 두 가지 방법으로 제조한 하이드록시프로필화전분 모두 일반 곡류 전분에서 나타나는 전형적인 시그모이드(sigmoid)형의 곡선(Type isotherm)을 나타내고 0.11~0.94 범위의 수분활성도에서 압력의 유무, 치환제(PO) 함량에 따른 평형수분함량의 차이가 관찰되었다.

<78> PO 함량이 12 중량%로 일정할 때 압력 레벨이 등온흡습 곡선에 미치는 영향은 도 6에 나타내었다. 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 각 수분활성도에 따른 평형 수분 함량은, 천연 옥수수 전분과 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분 보다 전체적으로 낮다.

<79> 등온흡습 곡선은 전분 입자 내의 결정형 영역의 표면과 무정형 영역에 존재하는 하이드록시기들과 물 분자들 사이의 수소결합에 의하여 변화하는 것으로 알려져 있다. 따라서 일반적인 방법과 초고압처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화 옥수수 전분들이 낮은 평형수분함량을 나타내는 것은, 치환반응에 의하여 전분 입자 내의 하이드록시기의 수를 줄여 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 수분활성도에 따른 평형수분함량이 낮아진 것으로 판단된다.

<80> 도 6의 압력 처리를 하지 않은 0 MPa 샘플의 경우, 천연 옥수수 전분과 유사한 곡선이 나타나는 반면, 압력 처리(100~400MPa)군은 처리 압력 레벨에 따른 차이는 보이지 않지만, 압력 비처리(0 MPa) 샘플보다 상당히 낮은 평형 수분 함량을 보여 주었다(도 6). 이는 압력처리의 유무가 치환반응에 영향을 주고, 그로 인해 평형 수분 함량에 변화를 주는 것으로 판단된다. 하지만 압력처리 시간으로 인한 각 수분활성도에 따른 평형 수분 함량의 변화는 관찰되지 않았다.

<81> 도 7은, 압력이 400 MPa로 일정할 때 치환제(PO) 함량이 등온흡습곡선에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 경우 PO 함량 증가에 따른 변화는 없었다. 그러나 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 경우는 PO 함량의 증가에 따라 각 샘플의 평형수분 함량이 약간씩 감소하는 경향이 관찰되었다.

<82> 실시예 5: 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분의 호화 특성

<83> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 초고압 처리한 하이드록시프로필화 전분의 호화 특성은 Rapid Visco Analyzer (RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, 호주)를 이용하여 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 시료 3.0 g과 증류수 25 ml를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다.

<84> 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 호화개시온도(pasting temperature), 피크 타임(peak time), 최고 점도(peak viscosity), 안정도(holding strength), 강하점도(breakdown), 냉각 후 점도(setback) 및 최종 점도(final viscosity)값을 측정하였다.

- <85> 천연 옥수수 전분, 일반적인 방법과 초고압 처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화 전분들의 RVA 호화 커브를 통한 RVA 호화 분석 결과를 하기 표 4 및 5에 나타내었다.
- <86> 호화개시온도란, RVA 호화 커브에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 온도이다.
- <87> PO 함량이 12 wt%로 일정할 때 처리 압력 레벨과 시간이 호화 특성에 미치는 영향을 보면, 압력이 0에서 400 MPa로 증가할수록 호화개시온도가 75.6℃에서 73.2℃로 점차적으로 낮아지는 경향이 관찰된다(표 4). 천연 옥수수 전분의 최고 점도는 262.3 RVU로 나타났으며, 일반적인 방법(45, 20 시간)과 초고압 처리로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분은 각각 271, 275.7 RVU로 천연 옥수수전분보다 약간 높은 최고 점도를 나타내었고, 피크 타임은 천연 옥수수 전분이 5.4분인데, 일반적인 방법으로 제조한 옥수수 전분 4.3분, 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분 4.8분으로서, 천연 옥수수 전분보다 감소하는 경향을 보여준다(표 4). 이는 하이드록시프로필화 옥수수 전분이 천연 옥수수 전분보다 팽윤력 및 용해도가 높아진 것과 일치하는 결과로 볼 수 있다. 그리고 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분 제조에 있어서, 압력 처리 시간으로 인한 호화특성 변화는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타난다(표 4).
- <88> 표 5를 통해, 변성되지 않은 천연 옥수수 전분의 호화개시온도는 75.2℃로 나타났으며, 일반적인 방법(45, 20 시간)으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분은 치환제(PO) 함량이 4, 8, 12 중량%로 증가함에 따라 각각 74.4, 72.1, 71.4℃로 점차적으로 호화개시온도가 낮아지는 경향이 관찰된다. 이는 일반적으로 치환 전분의 호화개시온도가 천연 전분보다 낮아진다는 보고와 일치하는 결과로, 전분 입자 내부에 치환된 치환체가 하이드록시기를 대체하여 전분 입자 내부에 존재하는 수소결합을 방해하여 그 구조가 약해지기 때문인 것으로 판단된다.
- <89> 또한 표 5를 통해, 압력이 400 MPa로 일정할 때 치환제(PO) 함량이 호화특성에 미치는 영향을 보면, 앞에서도 언급 했듯이 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시 프로필화 옥수수 전분의 경우 PO 함량 증가에 따른 호화개시온도의 감소가 관찰되고, 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 경우도 동일한 양상이 관찰된다. 반면에, 압력 처리를 하지 않고(0 MPa) 치환제의 양만 늘려 준 샘플들에서는 천연 옥수수 전분과 동일한 호화개시온도를 보였다. 한편 초고압처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 경우 상대적으로 낮은 압력(100 MPa)보다는 높은 압력(400MPa)에서의 반응이 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 호화특성에 더 큰 영향을 준다고 판단된다.
- <90> 최고 점도와 95℃에서 50℃로 냉각시킬 때에 전분 입자가 붕괴되기 쉬운 정도를 나타내는 강하점도(breakdown)는, 천연 옥수수 전분이 81.7 RVU로 나타났고 PO 함량 12 wt%일 때 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시 프로필화 옥수수 전분은 156.3 RVU이고, 초고압 처리 조건(PO 12 wt%, 15분, 400 MPa)에서는 119 RVU로 나타났는데, 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분에서 상대적으로 낮은 강하점도값이 관찰된다(표 5).
- <91> 냉각 후 점도가 상승하는 정도를 나타내는 냉각 후 점도는, 천연 옥수수 전분이 93.3 RVU, 일반적인 조건이 153.3 RVU, 초고압처리 조건(PO 12 wt%, 15분, 400 MPa)이 121 RVU를 보이면서, 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분이 일반적인 조건보다는 상대적으로 낮은 냉각 후 점도값이 관찰된다(표 5).
- <92> 일반적으로 냉각 후 점도는 전분의 구성 성분 중 아밀로오스의 노화 특성을 나타내는 것으로서, 수치가 클수록 아밀로오스의 노화도가 증가한다고 볼 수 있다. 초고압처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분이 일반적인 방법으로 제조한 전분보다 냉각 중에 아밀로오스의 노화가 덜 진행된다는 것을 알 수 있다.
- <93> RVA 호화 커브를 통해 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분이 천연전분보다 낮은 호화개시온도와 피크 타임 그리고 높은 최고 점도를 보이면서도 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분 보다는 낮은 강하점도값 및 냉각 후 점도값을 보이는 새로운 호화 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

<94> [표 4] 압력의 영향에 따른 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수전분의 RVA 호화 특성

샘플			호화개시 온도 (℃)	최고 점도 (RVU)**	피크 타임 (분)	안정도 (RVU)	최종 점도 (RVU)	강하점도 (RVU)	냉각 후 점도
천연 옥수수 전분			75.2±0.4 ^a	262.3±2.1 ^e	5.4±0.0 ^a	180.7±4.0 ^a	274.0±4.0 ^{cd}	81.7±5.7 ^d	93.3±7.8 ^d
하이드록시프로필화 전분									
P0	시간	제조방법							
12 wt%	20시간	45℃	71.4±0.2 ^d	271.0±2.0 ^{cd}	4.3±0.1 ^a	114.7±2.3 ^h	268.0±6.1 ^{def}	156.3±1.2 ^a	153.3±7.6 ^a
		0 MPa	75.6±0.1 ^a	278.3±2.9 ^b	5.0±0.0 ^c	164.7±2.3 ^{cd}	294.3±3.1 ^a	113.7±0.6 ^e	129.7±1.2 ^b
		100 MPa	74.4±0.2 ^b	296.0±5.0 ^a	4.6±0.1 ^f	154.0±3.6 ^{ef}	286.7±4.7 ^b	142.0±5.3 ^b	132.7±2.5 ^b
12 wt%	15분	200 MPa	74.2±0.3 ^b	255.7±1.5 ^f	4.8±0.0 ^{de}	144.7±3.2 ^d	260.3±3.1 ^{fg}	111.0±2.0 ^e	115.7±5.7 ^c
		300 MPa	74.2±0.2 ^b	253.0±3.0 ^f	4.8±0.0 ^d	148.3±2.9 ^{fg}	262.0±5.6 ^{efg}	104.7±1.5 ^f	113.7±3.1 ^e
		400 MPa	73.2±0.6 ^c	275.7±4.0 ^{bc}	4.8±0.1 ^e	156.7±4.0 ^e	277.7±2.1 ^c	119.0±0.0 ^{cd}	121.0±2.6 ^c
		100 MPa	75.2±0.3 ^a	262.3±1.5 ^e	5.3±0.0 ^b	181.0±2.0 ^a	279.3±3.5 ^c	81.3±2.1 ^g	98.3±1.5 ^d
0 wt%	15분	200 MPa	75.2±0.1 ^a	246.3±2.5 ^g	5.3±0.0 ^b	170.7±2.1 ^{bc}	262.7±4.7 ^{efg}	75.7±1.5 ^h	92.0±2.6 ^{de}
		300 MPa	75.5±0.2 ^a	246.0±5.3 ^g	5.4±0.0 ^{ab}	172.7±8.3 ^b	257.7±2.9 ^g	73.3±4.2 ^j	85.0±5.6 ^e
		400 MPa	75.3±0.1 ^a	228.7±3.8 ^h	5.4±0.0 ^{ab}	160.7±3.8 ^{de}	236.3±6.1 ^h	68.0±1.0 ⁱ	75.7±3.2 ^f
	5분	400 MPa	73.4±0.2 ^c	270.0±1.0 ^{cd}	4.8±0.1 ^e	155.3±1.5 ^e	269.7±2.1 ^{de}	114.7±1.2 ^{de}	114.3±3.5 ^c
12 wt%	25분	400 MPa	73.5±0.1 ^c	268.0±3.6 ^{de}	4.8±0.0 ^{de}	147.3±3.8 ^d	267.0±3.6 ^{def}	120.7±4.9 ^c	119.7±6.1 ^c

* 동일 컬럼 내의 동일 알파벳 문자가 붙은 값은 유의적 차이를 보이지 않음(p<0.05). ** RVU : Rapid Viscosity Unit

<95>

<96> [표 5] 치환계 함량의 영향에 따른 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수전분의 RVA 호화 특성

샘플				호화개시 온도 (℃)	최고 점도 (RVU)**	피크 타임 (min)	안정도 (RVU)	최종 점도 (RVU)	강하점도 (RVU)	냉각 후 점도 (RVU)
천연 옥수수 전분				75.2±0.4 ^a	262.3±2.1 ^e	5.4±0.0 ^a	180.7±4.0 ^a	274.0±4.0 ^{cd}	81.7±5.7 ^f	93.3±7.8 ^d
하이드록시프로필화 전분										
P0 시간 제조방법										
4 wt%				74.4±0.2 ^b	270.3±6.5 ^d	4.8±0.0 ^e	128.7±2.3 ^f	285.3±5.0 ^b	141.7±6.8 ^c	156.7±3.1 ^a
8 wt% 20시간 45℃				72.1±0.5 ^d	297.3±3.5 ^a	4.3±0.0 ^g	124.0±2.6 ^f	284.7±4.0 ^b	173.3±1.2 ^a	160.7±3.1 ^a
12 wt%				71.4±0.2 ^e	271.0±2.0 ^d	4.3±0.1 ^g	114.7±2.3 ^g	268.0±6.1 ^d	156.3±1.2 ^b	153.3±7.6 ^a
4 wt%				75.1±0.1 ^a	284.3±4.5 ^b	5.0±0.1 ^d	167.3±7.1 ^b	299.0±8.2 ^a	117.0±2.6 ^d	131.7±1.2 ^b
8 wt% 15분 0 MPa				75.4±0.0 ^a	280.0±1.7 ^{bc}	5.0±0.0 ^d	166.0±1.0 ^{bc}	297.0±1.7 ^a	114.0±1.0 ^d	131.0±2.6 ^b
12 wt%				75.6±0.1 ^a	278.3±2.9 ^{bc}	5.0±0.0 ^d	164.7±2.3 ^{bc}	294.3±3.1 ^a	113.7±0.6 ^d	129.7±1.2 ^b
0 wt%				75.3±0.1 ^a	228.7±3.8 ^f	5.4±0.0 ^a	160.7±3.8 ^{cd}	236.3±6.1 ^e	68.0±1.0 ^g	75.7±3.2 ^d
4 wt% 15분 400 MPa				75.2±0.1 ^a	231.3±2.1 ^f	5.3±0.0 ^b	152.3±0.6 ^e	239.7±2.3 ^e	79.0±2.0 ^f	87.3±2.1 ^d
8 wt%				74.4±0.4 ^b	260.3±4.5 ^e	5.1±0.0 ^c	157.7±2.5 ^{de}	273.3±4.7 ^{cd}	102.7±4.0 ^e	115.7±6.0 ^c
12 wt%				73.2±0.6 ^c	275.7±4.0 ^{cd}	4.8±0.1 ^f	156.7±4.0 ^{de}	277.7±2.1 ^{bc}	119.0±0.0 ^d	121.0±2.6 ^c

* 동일 컬럼 내의 동일 알파벳 문자가 붙은 값은 유의적 차이를 보이지 않음(p<0.05). ** RVU : Rapid Viscosity Unit

<97>

<98> 실시예 6: 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분의 열적 특성 측정

<99> 천연 전분 및 상기 실시예 1에서 얻은 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 호화중 열역학적 특성을 알아보기 위해 밀봉된 빈 팬을 레퍼런스로 하여 시차주사열량기(Differential Scanning Calorimeter(DSC-650), SINCO, 한국)를 이용해 측정하였다. 수분 함량 55%로 제조한 시료를 15 mg 내외로 알루미늄팬에 담은 후 상온에서 1 시간 동안 안정화시켰으며 25℃부터 130℃까지 15/min으로 가열하여 DSC 써모그램(thermogram) 상에 나타나는 흡열 피크를 구하였다. 흡열 피크로부터 호화개시온도 (To: onset temperature), 최대호화온도 (TP : peak temperature), 호화종결온도(TC : conclusion temperature)와 흡열엔탈피 (H : amylopectin melting enthalpy)를 각각 구하였다.

<100> 천연 전분, 일반적인 방법 및 초고압 처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화 옥수수 전분들의 열적 특성을 나타내는 DSC 써모그램으로부터 열적 특성값을 구하여 하기 표 6 및 7에 나타내었다.

<101> 표 6을 보면, 초고압처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분에서는 호화개시온도(To)의 감소가 관찰되지 않고, 압력의 유무, 압력 레벨 그리고 압력처리 시간에 따른 유의적인 차이도 관찰되지 않는다. 하지만 치환계의 양이 0

중량%일 때 압력이 100에서 400 MPa로 증가 할수록 호화엔탈피값(H)이 7.2 J/g에서 6.0 J/g으로 감소되는 것이 관찰되었데, 이는 압력이 증가함에 따라 순수한 압력만의 영향으로 아밀로펙틴의 구조가 어느 정도 풀어졌기 때문으로 여겨진다.

<102>

표 7을 보면 치환되지 않은 천연 옥수수 전분의 경우 호화개시온도(To)는 64.5℃이다. 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 경우 PO함량 4 중량%에서는 64.9℃, 8 중량%에서는 63.4℃, 12 중량%에서는 63.2℃로 PO 함량이 증가할수록 To 값의 감소가 관찰된다. 호화엔탈피(H)값 역시 천연 옥수수전분은 7.6 J/g으로 가장 높고, 일반적인 방법으로 제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분은 PO 함량 4 중량%에서는 6 J/g, 8 중량%와 12 중량%에서는 5.6 J/g으로 치환제의 양이 증가할수록 H 값이 감소한다(표 7).

<103>

또한 표 7을 보면, 치환제의 양을 달리하였을 때 압력 비처리군(0 MPa)과 압력 처리군(100~400 MPa) 그리고 열처리군(45℃) 모두가 비슷한 호화엔탈피값(H)의 감소를 나타낸다. 그 이유는 열이나 압력의 작용 없이 치환제의 영향만으로도 아밀로펙틴의 구조가 어느 정도 느슨해졌기 때문이라고 여겨진다.

<104>

[표 6] 압력의 영향에 따른 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수전분의 DSC 열적특성

샘플			용해 온도(℃)			ΔT(℃) ⁴⁾	ΔH(J/g) ⁵⁾
			To ¹⁾	Tp ²⁾	Tc ³⁾		
천연 옥수수 전분			64.5±0.5 ^c	70.7±0.1 ^c	87.5±0.6 ^{ab}	23.0±0.5 ^{bcd}	7.6±0.2 ^a
하이드록시프로필화 전분							
P0	시간	제조방법					
12 wt%	20시간	45℃	63.2±0.2 ^d	68.9±0.1 ^e	89.0±1.5 ^{ab}	25.8±1.6 ^a	5.6±0.2 ^{de}
12 wt%	15분	0 MPa	64.8±0.2 ^{bc}	70.2±0.3 ^d	87.3±0.5 ^{ab}	22.5±0.6 ^{bcd}	5.5±0.7 ^e
		100 MPa	65.5±0.3 ^{ab}	71.4±0.3 ^a	88.3±0.3 ^{ab}	22.8±0.0 ^{bcd}	5.8±0.2 ^{de}
		200 MPa	65.7±0.4 ^a	71.4±0.2 ^a	87.6±0.4 ^{ab}	22.0±0.3 ^d	6.2±0.6 ^{cde}
		300 MPa	65.7±0.1 ^a	71.2±0.3 ^{ab}	87.1±0.9 ^b	21.4±1.0 ^d	5.8±0.2 ^{de}
		400 MPa	65.1±0.5 ^{abc}	71.0±0.5 ^{abc}	87.6±0.6 ^{ab}	22.5±0.6 ^{bcd}	5.6±0.2 ^{de}
0 wt%	15분	100 MPa	65.3±0.4 ^{abc}	71.3±0.2 ^a	88.5±3.0 ^{ab}	23.3±2.6 ^{bcd}	7.2±0.9 ^{ab}
		200 MPa	65.0±0.5 ^{abc}	71.2±0.1 ^{ab}	89.3±0.6 ^a	24.2±0.2 ^{ab}	6.7±0.3 ^{bc}
		300 MPa	65.1±0.8 ^{abc}	71.2±0.3 ^{ab}	89.0±1.0 ^{ab}	23.9±0.6 ^{bc}	6.5±0.8 ^{bcd}
		400 MPa	65.2±0.5 ^{abc}	71.2±0.3 ^{ab}	88.0±0.1 ^{ab}	22.9±0.4 ^{bcd}	6.0±0.1 ^{cde}
12 wt%	5분	400 MPa	65.5±0.5 ^{ab}	71.1±0.2 ^{abc}	87.7±0.3 ^{ab}	22.2±0.6 ^{cd}	6.0±0.1 ^{cde}
	25분	400 MPa	65.0±0.2 ^{abc}	70.8±0.2 ^{bc}	88.3±0.3 ^{ab}	23.3±0.2 ^{bcd}	5.7±0.4 ^{de}

1)TO : 호화개시온도, 2)TP : 최대호화온도, 3)TC : 호화종결온도, 4)ΔT : TC-TO,

5)ΔH : 흡열엔탈피(amylopectin melting enthalpy)

* 동일 컬럼 내의 동일 알파벳 문자가 붙은 값은 유의적 차이를 보이지 않음(p<0.05).

<105>

<106>

[표 7] 치환제 함량의 영향에 따른 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 DSC 열적특성

샘플	Melting temperature(℃)			$\Delta T(^{\circ}C)^{4)}$	$\Delta H(J/g)^{5)}$
	To ¹⁾	Tp ²⁾	Tc ³⁾		
천연 옥수수 전분	64.5±0.5 ^{cd}	70.7±0.1 ^{bc}	87.5±0.6 ^{cde}	23.0±0.5 ^{cde}	7.6±0.2 ^a
하이드록시프로필화 전분					
PO 시간 제조방법					
4 wt% 20시간 45℃	64.9±0.3 ^{abc}	70.4±0.5 ^{cd}	89.3±0.3 ^a	24.4±0.5 ^{abc}	6.0±0.2 ^{bc}
8 wt% 20시간 45℃	63.4±0.1 ^e	68.9±0.2 ^f	88.6±0.8 ^{abcd}	25.2±0.7 ^{ab}	5.6±0.3 ^c
12 wt% 20시간 45℃	63.2±0.2 ^e	68.9±0.1 ^f	89.0±1.5 ^{abc}	25.8±1.6 ^a	5.6±0.2 ^c
4 wt% 15분 0 MPa	64.1±0.3 ^d	69.8±0.3 ^e	86.2±1.4 ^e	22.1±1.4 ^e	5.6±0.8 ^c
8 wt% 15분 0 MPa	64.8±0.0 ^{bc}	70.1±0.1 ^{de}	88.0±0.4 ^{abcd}	23.2±0.4 ^{cde}	5.6±0.5 ^c
12 wt% 15분 0 MPa	64.8±0.2 ^{abc}	70.2±0.3 ^{de}	87.3±0.5 ^{de}	22.5±0.6 ^e	5.5±0.7 ^c
0 wt% 15분 400MPa	65.2±0.5 ^{ab}	71.2±0.3 ^a	88.0±0.1 ^{abcd}	22.9±0.4 ^{de}	6.0±0.1 ^{bc}
4 wt% 15분 400MPa	64.9±0.4 ^{abc}	71.3±0.1 ^a	89.1±0.3 ^{ab}	24.1±0.3 ^{bcd}	6.5±0.5 ^b
8 wt% 15분 400MPa	65.4±0.4 ^a	71.2±0.3 ^a	87.7±0.5 ^{bcd}	22.3±0.6 ^e	5.8±0.3 ^{bc}
12 wt% 15분 400MPa	65.1±0.5 ^{abc}	71.0±0.5 ^{ab}	87.6±0.6 ^{bcd}	22.5±0.6 ^e	5.6±0.2 ^c

1)TO : 호화개시온도, 2)TP : 최대호화온도, 3)TC : 호화종결온도, 4)ΔT : TC-TO,

5)ΔH : 흡열엔탈피(amylopectin melting enthalpy)

* 동일 컬럼 내의 동일 알파벳 문자가 붙은 값은 유의적 차이를 보이지 않음(p<0.05).

<107>

<108> 실시예 7: 초고압 처리 하이드록시프로필화 전분의 X-선 회절도 양상 측정

<109> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 초고압 처리한 하이드록시프로필화 전분의 X-선 회절도를 X-선회절분석기(M18XHF, Mac Science Co., 일본)를 사용하여, 타겟: Cu-Kα, 전압: 40 kV, 전류: 300 mA의 조건으로 주사각도(2θ)는 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 결정화 부분의 면적(Ac)으로 나눈 상대적 결정화도를 구했다.

<110> 도 8과 도 9 및 표 8에 나타난 것과 같이, 일반적인 방법(열 PO 12 wt%)과 초고압처리 방법으로 얻은 하이드록시프로필화 옥수수 전분들 모두 회절각도(2θ) 15°, 17° 에서 2개의 피크, 23° 에서 강한 피크를 보이는 전형적인 A형 전분의 회절 양상을 보였다. 압력의 유무, 압력 레벨, 압력 처리 시간 그리고 치환제의 양에 따른 시료들간의 유의적인 차이를 보여주지 않으며, 상대적 결정화도 또한 유사하게 나타난다. 이러한 결과들로 보아 일반적인 방법과 초고압을 이용한 방법을 이용한 하이드록시프로필화는, 모두, 옥수수 전분의 결정형 영역을 변형시키지 않고 무정형 영역에서 일어난다고 판단된다.

<111> [표 8] 초고압 처리 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 상대적결정화도

샘플	상대적 결정화도 (%) ¹⁾
천연 옥수수 전분	8.44 ± 0.55 ^a
열- PO 4 wt%	8.57 ± 0.32 ^a
열- PO 8 wt%	7.34 ± 0.73 ^b
열- PO 12 wt%	8.16 ± 0.49 ^{ab}
400 MPa PO 0 wt%	7.62 ± 0.33 ^{ab}
400 MPa PO 4 wt%	8.32 ± 0.21 ^{ab}
400 MPa PO 8 wt%	8.21 ± 0.28 ^{ab}
400 MPa PO 12 wt%	7.98 ± 0.66 ^{ab}
0 MPa PO 12 wt%	8.07 ± 0.44 ^{ab}
100 MPa PO 12 wt%	8.09 ± 0.69 ^{ab}
200 MPa PO 12 wt%	8.56 ± 0.12 ^a
300 MPa PO 12 wt%	8.28 ± 0.18 ^{ab}
400 MPa PO 12 wt% 5분	8.29 ± 0.49 ^{ab}
400MPa PO 12 wt% 25분	8.49 ± 0.54 ^a

¹⁾ 상대적 결정화도(%) = $Ac / (Aa + Ac) \times 100$

Aa = X-선 회절패턴의 무정형 영역

Ac = X-선 회절패턴의 결정화 영역

* 동일 알파벳 문자를 가진 평균값의 유의적 차이는 없음(p<0.05)

<112>

<113> 이상 살펴 본 바와 같이, 본 발명의 초고압을 이용하여 제조된 하이드록시프로필화 전분은 천연 전분에 비해 개선된 용해도와 팽윤력 그리고 호화 특성 등을 가짐을 알 수 있다. 또한, 제조공정이 간편하고 시간이 절감되는 효과가 있다. 아울러, 미생물의 살균, 효소의 불활성화, 가공시 원료 천연의 향과 맛 및 영양성분의 변화와 손실을 방지할 수 있는 등의 효과를 얻을 수 있다.

<114> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면의 간단한 설명

<115> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초고압을 이용한 하이드록시프로필화 전분 제조방법을 개략적으로 나타내는 흐름도이다.

<116> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록시프로필화 전분의 압력의 영향에 따른 용해도를 나타낸 그래프이다.

<117> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록시프로필화 전분의 산화 프로필렌(PO) 함량의 영향에 따른 용해도를 나타낸 그래프이다.

<118> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록시프로필화 전분의 압력의 영향에 따른 팽윤력을 나타낸 그래프이다.

<119> 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록시프로필화 전분의 산화 프로필렌(PO) 함량의 영향에 따른 팽윤력

을 나타낸 그래프이다.

<120> 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록시프로필화 전분의 압력의 영향에 따른 등온흡습곡선을 나타낸 것이다.

<121> 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록시프로필화 전분의 산화 프로필렌(PO) 함량의 영향에 따른 등온흡습곡선을 나타낸 것이다.

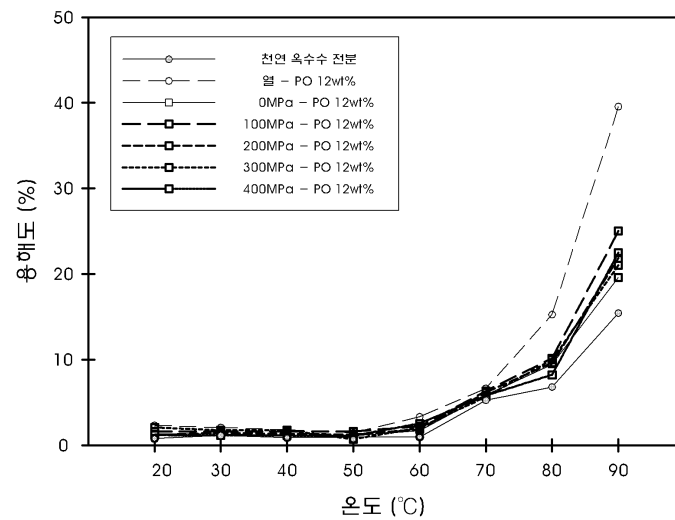
<122> 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 하이드록시프로필화 전분의 X선 회절도를 나타낸 것이다.

도면

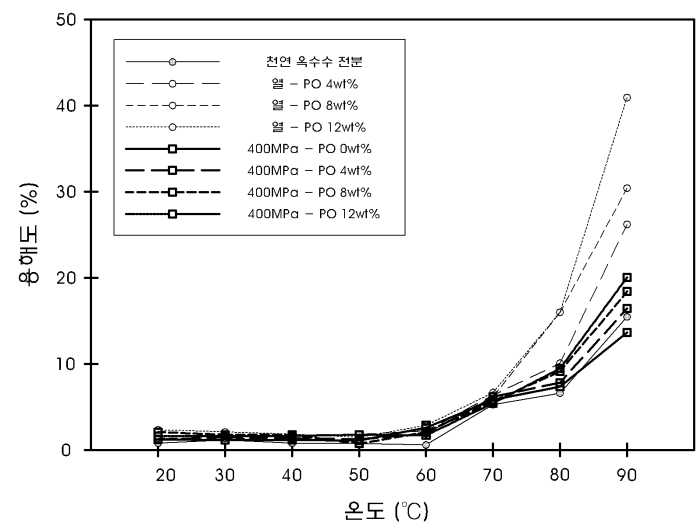
도면1



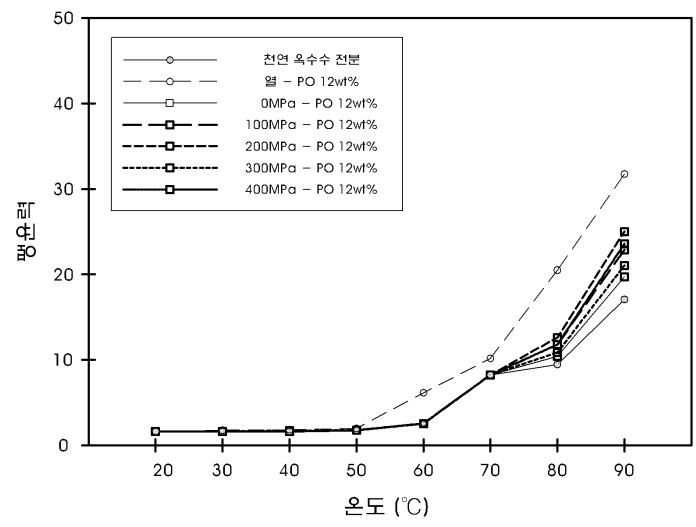
도면2



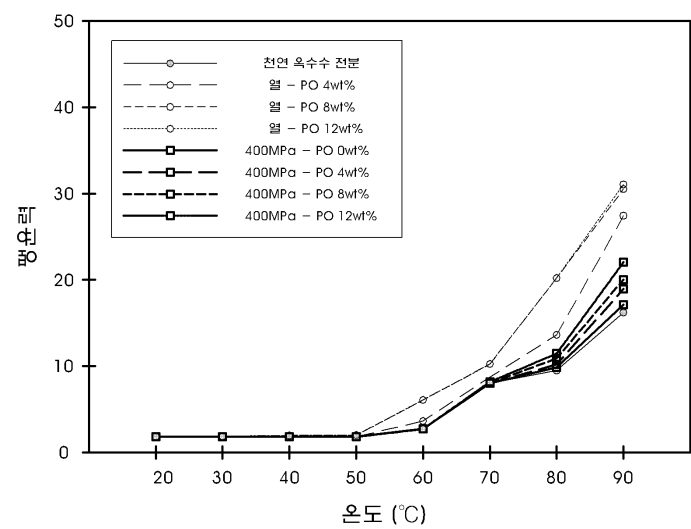
도면3



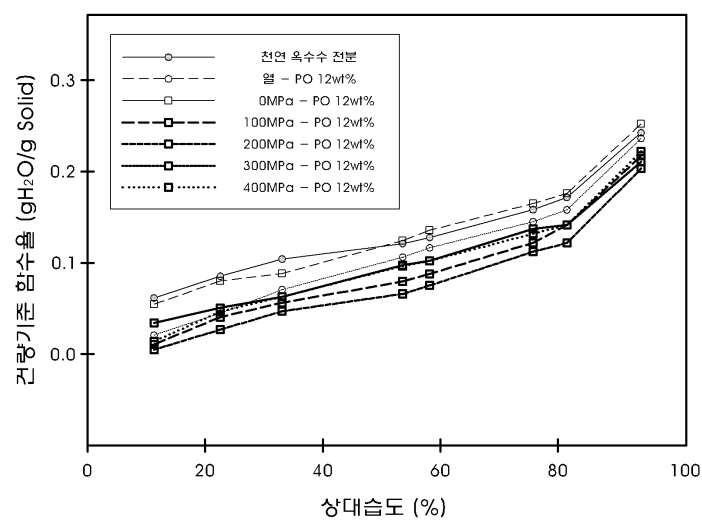
도면4



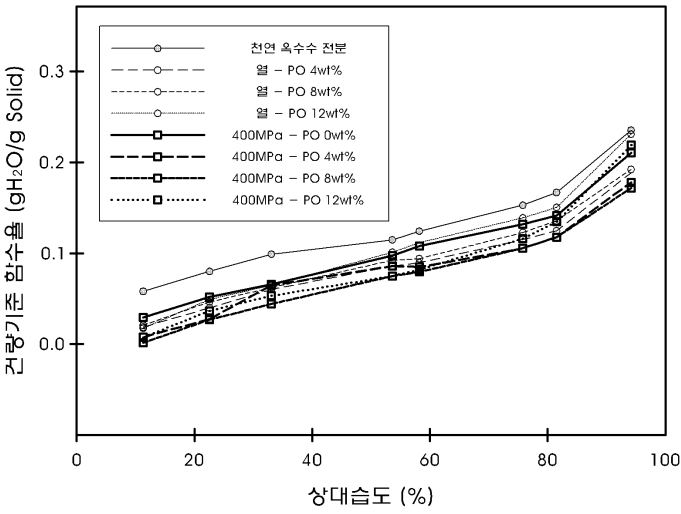
도면5



도면6



도면7



도면8

