

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0174189

(43) 공개일자 2023년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 30/18 (2006.01) **C12P 19/18** (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08B 30/18 (2013.01)
C12P 19/18 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2023-0079135
 (22) 출원일자 2023년06월20일
 심사청구일자 2023년06월20일
 (30) 우선권주장
 1020220074687 2022년06월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
 서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
 (72) 발명자
임승택
 서울특별시 도봉구 해동로 32, 106동 303호
박다숨
 경기도 성남시 분당구 장안로51번길 31, 101동 905호
 (74) 대리인
정은열, 김태훈

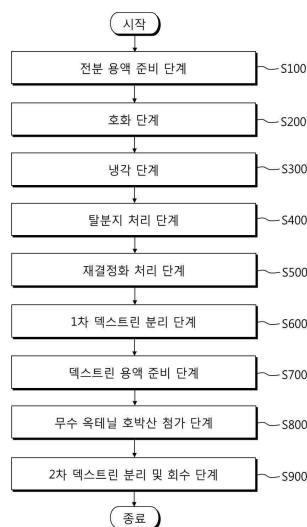
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 분산성이 향상된 난소화성 텍스트린, 이의 제조방법 및 용도

(57) 요약

본 발명은 분산성이 향상된 난소화성 텍스트린, 이의 제조방법 및 용도에 관한 것으로, 본 발명에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법은 전분 입자에 대한 연속적인 효소처리(탈분지)를 통하여 전분 아밀로펙틴의 a-1,6 glycosidic linkage를 끊어 직쇄상 아밀로스를 생성하고 재결정화 처리를 통해 자가 조립(self-assembly)을 이루고, 무수 옥테닐 호박산(octenylsuccinic anhydride) 첨가를 통해 에스테르화(esterification) 반응을 유도해 입자를 수정해 수정 상 분산 안정성이 높고, 물성을 향상시키는 난소화성 텍스트린을 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711168802
과제번호	2020R1A2C1011489
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	탈분지 아밀로펙틴 나노 결정화에 의한 난소화성 텍스트린의 제조 및 활용 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 전분이 분산된 전분 용액을 준비하는 단계;
- (b) 상기 전분 용액을 호화시키는 단계;
- (c) 호화된 상기 전분 용액을 냉각시키는 단계;
- (d) 냉각된 상기 전분 용액에, 상기 전분의 α -1,6 글리코시드 결합(glycosidic linkage)을 제거하는 탈분지 효소를 첨가하여 탈분지 처리하는 단계;
- (e) 탈분지 처리되어 생성된 직쇄 구조의 아밀로즈(amylose)가 이중 나선구조로 자가조립되어 재결정화되도록, 탈분지 처리된 상기 전분 용액을 소정의 반응 온도에서 방치하여 재결정화 처리하는 단계;
- (f) 재결정화 처리된 상기 전분 용액으로부터, 1차 텍스트린을 분리하는 단계;
- (g) 분리된 상기 1차 텍스트린을 소정의 용매에 분산시켜 텍스트린 용액을 준비하는 단계;
- (h) 상기 텍스트린 용액에 무수 옥테닐 호박산(octenylsuccinic anhydride)을 첨가하여 에스테르화 반응을 유도하는 단계; 및
- (i) 에스테르화 반응이 유도된 상기 텍스트린 용액으로부터, 2차 텍스트린을 분리 및 회수하는 단계;를 포함하는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (a) 단계는,

상기 전분 용액은 0.1 ~ 40%(w/w)의 농도로 상기 전분이 분산된 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 전분 용액을 80 ~ 140℃로 가열하여 호화시키는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 (c) 단계는,

상기 전분 용액을 40 ~ 60℃로 냉각하는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 탈분지 효소는,

이소아밀라아제(isoamylase), 및 풀루라나아제(pullulanase)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 (d) 단계에서, 상기 탈분지 효소는,

0.01 ~ 50%(w/w)의 농도로 첨가되는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 (e) 단계에서,

상기 반응 온도는 4 ~ 90℃인 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 (e) 단계는,

적어도 24시간 이상 상기 전분 용액을 방치하는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 (f) 단계는,

상기 전분 용액을 원심 분리하여 상기 1차 텍스트린을 분리하는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 (g)단계에서, 상기 텍스트린 용액은,

상기 1차 텍스트린의 농도가 20 ~ 40%(w/w)이고,

pH가 7 ~ 10인 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 (h)단계는,

상기 무수 옥테닐 호박산을 상기 1차 텍스트린 대비 1 ~ 5% 첨가하고,

25 ~ 45℃의 온도에서, 2 ~ 6시간 동안 상기 에스테르화 반응을 유도하는 난소화성 텍스트린 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 따른 제조방법으로 제조된 난소화성 텍스트린.

청구항 13

청구항 1에 따른 제조방법으로 제조된 난소화성 텍스트린;을 포함하는 액상 식품 조성물.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 난소화성 텍스트린이 0.01 ~ 3% 함유된 액상 식품 조성물.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

잔탄검, 젤란검, 알간산류, 로커스트 빈검, 구아검, 검아라빅, 카라기난, 펙틴, 검 카라야, 옥수수 파이버 검, 아라비노갈락탄, 헤미셀룰로즈, 카복시메틸셀룰로즈로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 검류;를 더 포함하는 액상 식품 조성물.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

25℃에서의 점도가 1 ~ 50 cP인 액상 식품 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분산성이 향상된 난소화성 텍스트린, 이의 제조방법 및 용도에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전분 입자에 대한 연속적 탈분지(debranching) 및 재결정화(recrystallization) 공정 후 추가적인 옥테닐 호박산 수정을 통해 수성 상 분산성이 향상된 난소화성 텍스트린을 제조하는 방법, 및 음료와 같은 액상 식품에서의 식이 섬유로서 난소화성 텍스트린을 사용하는 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전분은 α -1,4-D-glycosidic linkage에 의해 연결된 D-glucose 단위가 거의 선형이며 유연한 폴리머인 아밀로즈(amylose), 및 α -1,6-D-glycosidic linkage에 의해 연결된 선형 사슬이 가지화된 폴리머인 아밀로펙틴(amylopectin)의 두 가지 유형의 다당체(polysaccharide) 분자로 구성된다.

[0004] 또한, 전분은 식물체에 존재하는 탄수화물로, 인간에게는 주요 에너지 공급원으로 이용되며, 입, 위, 장에서 인체 내 소화 효소 및 산에 의해 분해되어 포도당으로 방출 및 흡수된다. 이러한 전분은 입, 위, 장관에서 흡수되는 속도에 따라 빠르게 소화되는 전분(RDS), 천천히 소화되는 전분(SDS) 및 소화 효소에 의해 소화되지 않는 저항 전분(RS)으로 나뉜다.

- [0005] 최근, 특정 영양소의 과잉섭취로 인한 비만과 순환계 관련 성인병이 급속하게 증가하면서 이를 예방하는 기능성 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 1980년 초에 식이 섬유와 비슷한 역할을 하는 난소화성 전분이 알려졌고, 1990년 유럽의 EURESTA에서는 효소 저항 전분에 대한 정의를 내리고 본격적인 연구가 진행되어오고 있다. 저항 전분이란 인간의 소장에서 흡수되지 않는 전분이나 전분의 분해산물을 의미한다. 저항 전분은 특히, 체내 소화 효소에 의해 분해 및 흡수가 되지 않고 식이 섬유와 유사하게 대장에서 미생물 발효에 의해 분해되어 단쇄 지방산을 생성하고, 대장의 pH를 낮출 뿐 아니라 유해균의 증식 억제 및 유익균의 증식에 도움을 주어 분변량 증가 및 대장암 예방 등 장내 환경을 개선한다고 알려져 있다.
- [0006] 현재까지 저항 전분의 종류는 5가지로 분류되고 있다. RS type 1은 물리적인 보호막으로 인해 효소와 만나기 어려운 전분, RS type 2는 감자, 바나나, 고아밀로즈 옥수수전분과 같은 B type의 결정성을 가진 천연전분을 의미하며, 입자 형태를 유지하고 있지만 가열하면 효소에 대한 저항성이 소실되므로 조리나 가공 식품과 같이 가열 처리하는 식품에 사용할 수 없는 형태이다. RS type 3은 가열에 의해 호화된 전분이 노화되어 형성된 전분을 의미하며, RS type 4는 화학적 변성에 의해 만들어진 전분으로 효소에 대한 저항성을 가진다. 화학적 변성은 가교결합(Cross-linking), 에스테르화(Esterification), 에테르화(Eterification), 린트너리제이션(Lintnerization), 컨버전(Conversion)등의 처리를 통해 이루어질 수 있다.
- [0007] 현재 국내에서 식이 섬유를 간편하게 섭취하기 위해 음료에 첨가된 제품 수가 증가하고 있다. 저항 전분(RS)는 가공 식품에서 식이 섬유에 대한 적절한 대안으로 이용될 수 있다. 그러나 이전 연구들에서 나노 입자화된 난소화성 텍스트린의 분산성이 좋지 않아 액상 제형 적용에 어려움을 겪고 있다. 전분 나노 입자는 열역학적으로 불안정하고 표면 에너지를 감소시켜 안정성을 이루고자 자연적으로 응집하는 특징이 있다. 이러한 응집 현상은 용액 시스템에 전분 나노 입자를 활용하는데 주요한 관심사이다. 입자의 응집을 억제하고 분산 안정성을 개선하며 일정 정도의 소수성 기능을 부여하는 것은 전분 나노 입자의 응용 분야 범위를 넓히는 데 중요한 문제이기 때문이다.
- [0008] 이에 분산성이 향상된 난소화성 텍스트린의 제조 기술이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) KR 10-1999-0009598 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 목적은 전술한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전분 입자에 대한 연속적인 효소처리(탈분지)를 통하여 전분 아밀로펙틴의 α -1,6 glycosidic linkage를 끊어 직쇄상 아밀로스를 생성하고 재결정화 처리를 통해 자가 조립(self-assembly)을 이루고, 무수 옥테닐 호박산(octenylsuccinic anhydride) 첨가를 통해 에스테르화(esterification) 반응을 유도해 입자를 수정해 수성 상 분산 안정성이 높고, 물성을 향상시키는 난소화성 텍스트린의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 난소화성 텍스트린이 수성 상에서 효과적으로 분산된 액상 식품 조성물을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법은 (a) 전분이 분산된 전분 용액을 준비하는 단계; (b) 상기 전분 용액을 호화시키는 단계; (c) 호화된 상기 전분 용액을 냉각시키는 단계; (d) 냉각된 상기 전분 용액에, 상기 전분의 α -1,6 글리코시드 결합(glycosidic linkage)을 제거하는 탈분지 효소를 첨가하여 탈분지 처리하는 단계; (e) 탈분지 처리되어 생성된 직쇄 구조의 아밀로즈(amylose)가 이중 나선구조로 자가조립되어 재결정화되도록, 탈분지 처리된 상기 전분 용액을 소정의 반응 온도에서 방치하여 재결정화 처리하는 단계; (f)

재결정화 처리된 상기 전분 용액으로부터, 1차 텍스트린을 분리하는 단계; (g) 분리된 상기 1차 텍스트린을 소정의 용매에 분산시켜 텍스트린 용액을 준비하는 단계; (h) 상기 텍스트린 용액에 무수 옥테닐 호박산(octenylsuccinic anhydride)을 첨가하여 에스테르화 반응을 유도하는 단계; 및 (i) 에스테르화 반응이 유도된 상기 텍스트린 용액으로부터, 2차 텍스트린을 분리 및 회수하는 단계;를 포함한다.

- [0015] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계는, 상기 전분 용액은 0.1 ~ 40%(w/w)의 농도로 상기 전분이 분산될 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계는, 상기 전분 용액을 80 ~ 140℃로 가열하여 호화시킬 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (c) 단계는, 상기 전분 용액을 40 ~ 60℃로 냉각할 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 탈분지 효소는, 이소아밀라아제(isoamylase), 및 풀루라나아제(pullulanase)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (d) 단계에서, 상기 탈분지 효소는, 0.01 ~ 50%(w/w)의 농도로 첨가될 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (e) 단계에서, 상기 반응 온도는 4 ~ 90℃일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (e) 단계는, 적어도 24시간 이상 상기 전분 용액을 방치할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (f) 단계는, 상기 전분 용액을 원심 분리하여 상기 1차 텍스트린을 분리할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (g)단계에서, 상기 텍스트린 용액은, 상기 1차 텍스트린의 농도가 20 ~ 40%(w/w)이고, pH가 7 ~ 10일 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법에 있어서, 상기 (h)단계는, 상기 무수 옥테닐 호박산을 상기 1차 텍스트린 대비 1 ~ 5% 첨가하고, 25 ~ 45℃의 온도에서, 2 ~ 6시간 동안 상기 에스테르화 반응을 유도할 수 있다.
- [0025] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 난소화성 텍스트린은 상기 제조방법으로 제조된 난소화성 텍스트린이다.
- [0026] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 액상 식품 조성물은 상기 제조방법으로 제조된 난소화성 텍스트린;을 포함한다.
- [0027] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 액상 식품 조성물에 있어서, 상기 난소화성 텍스트린이 0.01 ~ 3% 함유될 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 액상 식품 조성물에 있어서, 잔탄검, 젤란검, 알간산류, 로커스트 빈검, 구아검, 검아라빅, 카라기난, 펙틴, 검 카라야, 옥수수 파이버 검, 아라비노갈락탄, 헤미셀룰로즈, 카복시메틸셀룰로즈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 검류;를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 액상 식품 조성물에 있어서, 액상 식품 조성물은 25℃에서의 점도가 1 ~ 50 cP 일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.
- [0032] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니 되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따르면, 전분 입자에 대한 탈분지, 재결정화, 및 옥테닐 호박산 에스테르화 처리를 통하여 고수율로 저항 전분(RS) 함량이 높고, 열 및 효소 안정성이 우수한 난소화성 텍스트린을 제조할 수 있다.
- [0035] 또한, 본 발명에 따라 제조된 난소화성 텍스트린은 높은 분산성을 가지며, 첨가 시 식품의 물성을 향상시켜 음료, 요거트, 젤리 등 다양한 액상 식품에 식이 섬유 소재로서 효과적으로 이용될 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따라 제조된 난소화성 텍스트린은 식이 섬유, 지방대체제, 코팅제, 보강제 등 의약, 화장품, 식품 신소재, 식품 첨가물 및 화학제품 등 다양한 분야에서 효과적으로 활용될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명에 따른 난소화성 텍스트린의 제조방법의 순서도이다.
- 도 2는 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 결합 구조를 나타낸 것이다(NMW: 찰옥수수 전분, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD1.5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 1.5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 3% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).
- 도 3a는 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 소화 특성을 나타낸 것이다(NMW: 찰옥수수 전분, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD1.5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 1.5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 3% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).
- 도 3b는 100℃에서 15분간 열처리 후 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 소화 특성을 나타낸 것이다(NMW: 찰옥수수 전분, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD1.5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 1.5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 3% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).
- 도 4는 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 입자 형태를 나타낸 것이다(NMW: 찰옥수수 전분, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD1.5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 1.5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 3% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).
- 도 5는 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 입자 분포를 나타낸 것이다(NMW: 찰옥수수 전분, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD1.5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 1.5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 3% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).
- 도 6은 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 2시간, 2일, 7일 후 수성 분산 상태를 나타낸 것이다(NMW: 찰옥수수 전분, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD1.5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 1.5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 3% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).
- 도 7은 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 수성 분산 안정성 지수를 나타낸 것이다(NMW: 찰옥수수 전분, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD1.5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 1.5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 3% 처리에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).
- 도 8 내지 도 9는 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 pH 조절에

따른 입자 크기와 제타 전위를 나타낸 것이다(RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).

도 10 내지 도 11은 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 염 첨가에 따른 입자 크기와 제타 전위를 나타낸 것이다(RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).

도 12는 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 검 첨가에 따른 3일 후 수성 분산 상태를 나타낸 것이다(DW: 증류수, XT: 잔탄검, GG: 구아검, GA: 검 아라빅, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).

도 13은 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 검 첨가에 따른 분산 안정성 지수를 나타낸 것이다(DW: 증류수, XT: 잔탄검, GG: 구아검, GA: 검 아라빅, RD: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린, ORD5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린).

도 14는 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트의 흐름성을 나타낸 것이다(Control: 요거트, WCS10: 찰옥수수 전분이 1% 첨가된 요거트, RD10: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린이 1% 첨가된 요거트, ORD10: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린이 1% 첨가된 요거트).

도 15 내지 도 17은 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트의 점탄성을 나타낸 것이다(Control: 요거트, WCS10: 찰옥수수 전분이 1% 첨가된 요거트, RD10: 연속적인 탈분지 및 재결정화에 의한 난소화성 텍스트린이 1% 첨가된 요거트, ORD10: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 5% 처리에 의한 난소화성 텍스트린이 1% 첨가된 요거트).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0041] 도 1은 본 발명에 따른 난소화성 텍스트린의 제조방법의 순서도이다.

[0042] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법은 전분이 분산된 전분 용액을 준비하는 단계(S100), 전분 용액을 호화시키는 단계(S200), 호화된 전분 용액을 냉각시키는 단계(S300), 냉각된 전분 용액에, 전분의 α -1,6 글리코시드 결합(glycosidic linkage)을 제거하는 탈분지 효소를 첨가하여 탈분지 처리하는 단계(S400), 탈분지 처리되어 생성된 직쇄 구조의 아밀로즈(amylose)가 이중 나선구조로 자가조립되어 재결정화되도록, 탈분지 처리된 전분 용액을 소정의 반응 온도에서 방치하여 재결정화 처리하는 단계(S500), 재결정화 처리된 전분 용액으로부터, 1차 텍스트린을 분리하는 단계(S600), 분리된 1차 텍스트린을 소정의 용매에 분산시켜 텍스트린 용액을 준비하는 단계(S700), 텍스트린 용액에 무수 옥테닐 호박산(octenylsuccinic anhydride)을 첨가하여 에스테르화 반응을 유도하는 단계(S800), 및 에스테르화 반응이 유도된 텍스트린 용액으로부터, 2차 텍스트린을 분리 및 회수하는 단계(S900)를 포함한다.

[0044] 본 발명은 연속적인 효소처리(탈분지) 및 전분 사슬의 재결정화 후 옥테닐 호박산 첨가를 통한 에스테르화 과정을 이용하여 난소화성 텍스트린을 제조하는 방법에 관한 것으로, 전분의 α -1,6-D-glycosidic linkage를 제거할 수 있는 탈분지 효소를 이용하여 단쇄형 아밀로즈(linear amylose)를 생성함과 동시에 연속적으로 전분 사슬의 재결정화를 유도하고 옥테닐 호박산을 이용해 입자의 크기가 감소하고 제타 전위가 증가하여 분산성이 높은 난소화성 텍스트린을 제조할 수 있다.

[0045] 구체적으로, 본 발명에 따른 난소화성 텍스트린 제조방법은 전분 용액 준비 단계(S100), 호화 단계(S200), 냉각 단계(S300), 탈분지 처리 단계(S400), 및 재결정화 처리 단계(S500), 1차 텍스트린 분리 단계(S600), 텍스트린 용액 준비 단계(S700), 무수 옥테닐 호박산 첨가 단계(S800), 2차 텍스트린 분리 및 회수 단계(S900)를 포함

한다.

- [0047] 전분 용액 준비 단계(S100)에서는 전분이 분산된 전분 용액을 준비한다. 여기서, 전분은 일반 옥수수 전분, 찰 옥수수 전분, 고아밀로즈 옥수수 전분, 쌀 전분, 찹쌀 전분, 고아밀로즈 쌀 전분, 감자 전분, 찹감자 전분, 고구마 전분, 보리 전분, 찰보리 전분, 콩 전분, 밀 전분, 찹밀 전분, 사고 전분, 아마란스 전분, 타피오카 전분, 수수 전분, 찰수수 전분, 바나나 전분, 녹두 전분, 동부 전분 및 쿠즈 전분으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 전분을 완충 용액 또는 수용액에 분산시켜 전분 용액을 제조하는데, 완충 용액의 pH는 3.5 ~ 6.0 일 수 있다. 또한, 전분 용액에서 전분의 농도는 0.1 ~ 40%(w/w)일 수 있다.
- [0049] 호화 단계(S200)는 전분 용액을 가열하여 그 성질 내지 구조를 변화시키는 공정이다. 여기서, 전분 용액을 80 ~ 140℃로 가열하여 호화시킬 수 있다.
- [0051] 냉각 단계(S300)는 가열된 상기 전분 용액을 냉각시키는 공정으로서, 일례로 전분 용액을 40 ~ 60℃로 냉각할 수 있다.
- [0053] 탈분지 처리 단계(S400)는 호화되고 냉각된 전분 용액에 탈분지 효소를 첨가하는 공정이다. 탈분지 효소의 첨가에 의해 전분, 특히 그 주요 성분인 아밀로펙틴(amylopectin)의 α -1,6 글리코시드 결합(glycosidic linkage)이 제거되고, 이에 의해 직쇄 구조의 아밀로즈(amylose)가 생성된다. 이러한 탈분지 효소는 이소아밀라아제(isoamylase), 및 풀루라나아제(pullulanase)로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 탈분지 효소는 0.01 ~ 50%(w/w)의 농도로 첨가될 수 있다. 탈분지 효소의 첨가에 따른 효소 가수분해 반응은 대략 1 ~ 72시간 동안 수행될 수 있다.
- [0055] 재결정화 처리 단계(S500)는 탈분지 처리되어 생성된 직쇄 구조의 아밀로즈의 재결정을 유도하는 공정이다. 여기서, 탈분지 처리된 전분 용액을 소정의 반응 온도에서 방치한다. 이때, 반응 온도는 4 ~ 90℃일 수 있다. 또한, 재결정화 처리 기간은 적어도 24시간 이상, 바람직하게는 1일 내지 30일이 적합하다. 여기서, 재결정화 처리 기간은 탈분지 효소 첨가 이후 전분 용액을 방치하는 시간을 의미한다. 이러한 과정에서, 상기 직쇄 구조의 아밀로즈들이 이중 나선구조로 자기조립되어 재결정화된다.
- [0057] 1차 텍스트린 분리 단계(S600)는 재결정화 처리된 전분 용액으로부터 텍스트린을 분리하는 공정이다. 여기서, 원심분리 등의 방법으로 텍스트린을 분리해낼 수 있지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 여기서 분리된 1차 텍스트린에 대해 세척 과정을 수행할 수 있다. 세척 과정을 통해서 재결정화에 참여하지 않은 전분 사슬, 염, 및 탈분지 효소 등을 제거할 수 있다. 일례로, 증류수를 이용해 수회에 걸쳐 텍스트린을 세척할 수 있다.
- [0060] 텍스트린 용액 준비 단계(S700)는 분리된 1차 텍스트린을 소정의 용매에 분산시켜 용액을 제조하는 공정이다. 여기서, 용매는 증류수를 사용할 수 있다. 일례로, 상기 세척 과정을 수행한 후 원심분리를 통해 1차 텍스트린을 침전시키고, 증류수와 혼합함으로써 텍스트린 용액을 제조할 수 있다. 이때, 텍스트린이 20 ~ 40%(w/w)의 농도가 되도록 증류수를 첨가할 수 있다. 텍스트린 용액의 pH는 7 ~ 10이 되도록 조절될 수 있다.
- [0062] 무수 옥테닐 호박산 첨가 단계(S800)는 텍스트린 용액에 무수 옥테닐 호박산을 첨가하여 에스테르화 반응을 유도하는 공정이다. 재분산된 텍스트린 용액을 교반하면서 무수 옥테닐 호박산을 1차 텍스트린 대비 1 ~ 5% 첨가하고, 25 ~ 45℃의 온도에서, 2 ~ 6시간 에스테르화 반응을 유도할 수 있다. 여기서, 분산성이 향상된 난소화성 텍스트린을 제조할 수 있다. 무수 옥테닐 호박산 첨가를 통한 에스테르화 반응, 즉 화학적 개질을 통해 전분 나노 입자를 개질함으로써 분산성, 친수성, 열안정성 등을 개선할 수 있다. 무수 옥테닐 호박산(octenylsuccinic

anhydride) 그룹의 도입은 소수성 특성을 제공하는 반면 전분 분자의 친수성은 보존하므로 양친매성 특성을 가진 분자를 생성할 수 있다.

[0064] 2차 텍스트린 분리 및 회수 단계(S900)는 옥테닐 호박산 첨가를 통한 에스테르 반응이 진행된 텍스트린 용액으로부터 텍스트린을 분리하고 회수하는 공정이다. 2차 텍스트린은 원심분리 등의 방법으로 분리할 수 있다. 또한, 분리된 텍스트린을 증류수, 에탄올, 및 아세톤 등을 이용해 수회에 걸쳐 세척함으로써, 재결정화에 참여하지 않은 옥테닐 호박산, 및 염 등의 불순물을 제거할 수 있다. 세척 후에는 건조 단계를 추가적으로 진행할 수 있다. 건조 방법의 예로, 열풍건조, 동결건조, 감압건조, 자연건조, 진공건조, 매물건조, 스프레이건조법 등을 들 수 있다.

[0066] 한편, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 난소화성 텍스트린은 분산성이 향상되므로, 이를 액상 식품 조성물로 활용할 수 있다. 일례로, 0.01 ~ 3%의 난소화성 텍스트린이 액상 식품 조성물에 함유될 수 있다.

[0067] 난소화성 텍스트린을 포함하는 액상 식품 조성물은 pH가 조정되거나 이온성 물질 등이 첨가되어 정전기적 안정화(electrostatic stabilization)로 인해 분산 안정성이 높아질 수 있다. 또한, 검류 등의 물질이 첨가되어 입체적 안정화(steric stabilization)로 인해 분산 안정성을 높일 수도 있다. 여기서, 난소화성 텍스트린을 포함하는 액상 식품 조성물에 사용된 검류는, 잔탄검, 젤란검, 알간산류, 로커스트 빈검, 구아검, 검아라빅, 카라기난, 펙틴, 검 카라야, 옥수수 파이버 검, 아라비노갈락탄, 헤미셀룰로즈, 및 카복시메틸셀룰로즈으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 이러한 검류는 전체 액상 식품 조성물 100 중량%를 기준으로 0.01 ~ 0.15중량%로 포함될 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 상기 난소화성 텍스트린을 포함하는 액상 식품 조성물은, 25 °C에서의 점도가 1 ~ 50 cP 일 수 있다.

[0070] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0072] [실시예]

[0073] **실시예 1: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 제조**

[0074] 찰옥수수전분(waxy maize starch, samyang genex, korea) 25g을 pH가 4.5인 0.01M의 아세트산나트륨완충용액 125ml로 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 100°C의 온도에서 호화시켰다. 호화된 슬러리는 50°C로 진탕항온수조에서 효소반응을 진행하였다. 플루라나아제(pullulanase, megazyme)는 전분중량대비 5% (750 Unit/mL) 첨가하여 탈분지화 및 재결정화를 7일간 진행하였다. 탈분지 및 재결정화한 전분용액은 3500rpm에서 15분간 원심분리하고, 재결정화에 참여하지 않은 전분 사슬 및 탈분지효소의 제거를 위해 증류수로 2번 세척하였다. 원심분리 한 후 전분 침전물에 0.5M의 수산화나트륨용액을 첨가하여 pH가 8이고 용액 부피 대비 35%의 전분중량을 가지는 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 35°C로 진탕항온수조에서 450rpm으로 교반하면서 옥테닐 호박산 에스테르화 반응을 진행하였다. 무수 옥테닐 호박산을 전분중량대비 1.5 내지 5%를 2시간 동안 서서히 첨가한 후 총 3시간 동안 pH를 유지하면서 교반하여 반응시킨다. 0.5M의 염화수소를 첨가하여 pH를 6.5로 조정하여 반응을 중지시켰다. 탈분지, 재결정화, 및 옥테닐 호박산 에스테르화한 전분용액은 10000rpm에서 15분간 원심분리하고, 반응에 참여하지 않은 무수 옥테닐 호박산 및 염 등의 불순물 제거를 위해 증류수로 2번, 절대에탄올로 1번 세척하였다. 60°C의 오븐에서 12 내지 24시간 건조 후 막자사발을 이용하여 곱게 갈아 체를 이용하여 수득하였다.

[0076] **시험예 1-1: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 수율**

[0077] 실시예 1에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 수율은 수득된

건물 중량을 천연전분 25g에 대한 건물 중량값으로 수율을 하기 [수학식 1]을 통해 계산하였고 결과를 하기 [표 1]에 나타냈다.

[수학식 1]

$$\text{수율 (\%)} = \frac{\text{건조 후 전분 중량}}{\text{초기 전분 중량}} \times 100$$

표 1

시료	수율 (%)
RD	68.07±0.80
ORD1.5	64.17±1.27
ORD3	60.36±1.77
ORD5	59.45±2.43

상기 [표 1]에 나타난 바와 같이, 연속적인 탈분지 및 재결정화를 통해 제조된 난소화성 텍스트린(RD)는 68.07%로 높은 수율을 나타낸다. 하지만, 추가적인 옥테닐 호박산 처리로 인해 전분중량대비 옥테닐 호박산 첨가량이 증가할수록 더욱 감소하는 경향을 보였다. 이는 옥테닐 호박산이 전분의 비결정성(amorphous)과 표면 부분에 작용하여 약한 결정과 비결정성(amorphous) 부분이 제거되어 수율이 낮아지는 것으로 사료된다.

시험예 1-2: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 결합 구조 분석

실시에 1에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린의 결합 구조를 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR, Cary 630 FT-IR spectrometer, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA)을 이용해 분석하였다. 4000 ~ 650cm⁻¹의 파장 범위에서 해상 비율 4cm⁻¹로 64scan으로 측정하였다.

도 2에 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 결합 구조 특성을 나타냈다. 칼옥수수 전분, 탈분지 및 재결정화 난소화성 텍스트린(RD), 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린(ORD)의 전반적인 화학 구조는 비슷하다. 옥테닐 호박산과 반응함에 따라 1724cm⁻¹과 1570cm⁻¹에서 새로운 피크가 생겼으며, 첨가량이 증가할수록 피크의 강도가 세졌다. 통상적으로 푸리에 변환 적외선 분광법에 따라 1724cm⁻¹는 에스테르 결합한 카보닐 그룹의 진동을 나타내고, 1570cm⁻¹은 카르복실기의 진동을 나타낸다. 이는 옥테닐 호박산이 연속적인 탈분지 및 재결정화를 통해 제조된 RD와 반응하여 에스테르 결합을 형성하고 옥테닐 호박산 분자에 존재하는 카르복실기를 나타내기에, 에스테르화 반응이 올바르게 일어났음을 나타낸다.

시험예 1-3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 치환도 분석과 반응 효율

실시에 1에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린의 포도당 단위당 치환된 하이드록시기 그룹 수를 나타내는 치환도와 반응 효율을 측정했다. 구체적으로, 각 시료 5g을 정확히 칭량하여 25ml의 염화수소-이소프로필알코올 용액(2.5M)에서 30분간 교반한다. 100ml의 이소프로필알코올 수용액(90%, v/v)을 추가하여 10분 더 교반한다. 현탁액을 유리 필터를 통해 여과한 후, 0.1M 질산은 용액에 의해 염화 이온이 검출되지 않을 때까지 이소프로필알코올 수용액(90%, v/v)로 잔기를 세척한다. 300ml의 증류수에 재분산하고 20분 동안 교반하며 가열해준다. 페놀프탈레인 지시 용액을 사용하여 0.1 M의 수산화나트륨 용액으로 적정하며, 치환도(DS)과 반응 효율(RE)은 하기 [수학식 2]를 사용하여 계산하였고, 그 결과는 하기 [표 2]에 나타냈다. A는 적정에 사용된 수산화나트륨 용액(ml), M은 수산화나트륨의 몰 농도, W는 시료 총량 무게(g)를 나타내며, 이론적 치환도란 첨가된 모든 옥테닐 호박산이 전분과 반응해 에스테르 유도체를 형성했다고 가정된 값을 의미한다.

[수학식 2]

$$\text{치환도} = \frac{0.162 \times (A \times M) / W}{1 - [0.210 \times \frac{(A \times M)}{W}]} \quad \text{반응 효율 (\%)} = \frac{\text{실제 치환도}}{\text{이론적 치환도}} \times 100$$

[0089]

표 2

[0091]

시료	치환도	반응 효율 (%)
ORD1.5	0.005±0.001	47.47±5.74
ORD3	0.012±0.001	51.18±3.75
ORD5	0.019±0.001	48.91±1.42

[0092]

상기 [표 2]에 나타난 바와 같이, 옥테닐 호박산 첨가량이 증가할수록 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린(ORD)의 포도당 단위당 치환된 하이드록시기 그룹 수가 증가하였다. 첨가량의 약 47.47 ~ 51.18%가 탈분지 및 재결정화를 통해 제조된 RD와 반응하였다. 일반적인 전분 입자를 가진 전분보다 반응 효율이 낮은 편인데, 이는 옥테닐 호박산이 주로 비결정성 부분에 작용하기 때문이다. RD는 전분 입자를 완전히 호화시킨 후 재결정화 반응을 거쳤기에 비결정성 부분이 적어 반응이 어려워 반응효율이 낮다. 옥테닐 호박산 5% 첨가했을 때 법적 기준인 치환도 0.02를 초과하지 않는다.

[0093]

시험예 1-4: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 열적 특성 (DSC)

[0094]

실시에 1에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린의 열적특성은 시차주사열량계(DSC, Seiko DSC 6100, Chiba, Japan)를 이용하여 측정하였다. 시료 3.0mg을 DSC 팬(pan)에 담은 후 증류수 7.0mg을 가하여 밀봉하였다. 밀봉된 팬은 4℃ 냉장고에서 12시간 이상 방치하여 수분과 시료 사이에 평형을 이루게 하였다. DSC 분석 조건은 20 ~ 160℃, 5℃/min이며, 그 결과는 하기 [표 3]에 나타났다.

표 3

[0095]

시료	Melting temperature (℃)			ΔH (mJ/mg)
	T _o	T _p	T _c	
WCS	57.00±0.95	72.00±1.39	91.67±2.28	17.32±0.88
RD	79.23±0.06	113.90±2.21	134.70±0.62	26.98±1.57
ORD1.5	77.90±0.53	110.23±1.57	131.27±2.63	25.90±0.55
ORD3	75.67±0.15	108.70±1.21	128.10±1.39	25.60±0.47
ORD5	75.67±0.16	106.93±0.45	125.13±1.65	24.81±0.61

[0096]

상기 [표 3]에 나타난 바와 같이, 탈분지 및 재결정화 난소화성 텍스트린 (RD)의 경우에 천연 찹옥수수전분에 비하여 높은 열안정성을 나타냈다. 그러나, 옥테닐 호박산 첨가량이 증가할수록 호화 온도(melting temperature)와 엔탈피(ΔH)가 감소했다. 이는 옥테닐 호박산 분자 내 존재하는 큰 결사슬이 전분 분자 간 수소결합을 방해해 구조를 유연하게 할 뿐만 아니라 음이온에 의한 척력에 의해 낮은 온도에서도 쉽게 구조가 느슨해 지는 것으로 사료된다.

[0097]

시험예 1-5: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 소화 특성

[0098]

실시에 1에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린의 소화 특성은 Englyst 등의 방법 (Classification and measurement of nutritionally important starch fraction, Eur J Clin Nutr. 1992, 46, Suppl 2:S33-50)을 약간 수정하여 RDS, SDS, RS 함량을 측정하였다. 전분의 호화는 소화율에 큰 영향을 미치기 때문에 호화되지 않은 시료(탈분지, 알코올 침전 및 재결정화 처리하여 제조된 텍스트린)의 소화율과 호화한 후의 소화율을 분석하였다. 실험을 위해 시료를 완충용액에 분산하였고, 상기 분산액을 100℃에서 15분간 열처리한 것과 하지 않은 것 모두 분석하였다. 상기 100℃에서 15분간 열처리한 전분 분산액과 열처리하지 않은 전분 분산액을 37℃ 항온 수조에서 판크레아틴(pancreatin)과 아밀로글루코시다아제(amyloglucosidase)를 사용하여 총 120분까지 소화시켰다. 소화과정 중 20분, 120분에 일정량의 시료를 취한 후 에탄올을 첨가하여 소화 효소를 불활성화 시켰다. GOD-POD 키트를 사용하여 상기 용액의 포도당 농도를 측정하였다. RDS는 20분 소화 후 방출되는 포도당 함량, SDS는 20 ~ 120분 동안 방출되는 포도당 함량, RS는 총당에서

RDS와 SDS를 제외한 함량을 의미한다.

[0099] 도 3a 및 도 3b에 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린을 100℃에서 15분간 열처리(Cooked) 및 비열처리(Uncooked)의 in vitro 소화 특성을 나타냈다. 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린(ORD)의 RS함량은 천연 전분, 탈분지 및 재결정화를 통해 제조된 난소화성 텍스트린(RD)보다 높은 함량을 나타냈고, 옥테닐 호박산 첨가량이 증가함에 따라 상승하는 경향을 나타냈다. SDS 함량은 옥테닐 호박산 첨가량이 증가함에 따라 감소했다. 에스테르화로 인해 전분 결합 구조의 변화와 옥테닐 호박산의 큰 결사슬로 인해 소화 효소의 접근이 어려운 것으로 사료된다. 열을 가하면, 옥테닐 호박산 첨가량이 증가함에 따라 RDS함량이 증가하고 RS함량이 감소하며, 이는 시험에 1-4와 상관관계가 있다고 사료된다.

[0100] **시험예 1-6: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 입자 형태**

[0101] 실시예 1에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린의 입자 형태를 주사전자현미경(SEM, SU-70UHR-FE-SEM, Hitachi Science Systems, Ltd., Japan)을 통해 관찰하였다. 각 시료는 진공에서 백금 코팅을 한 후 15kV의 전압으로 조사되었다.

[0102] 도 4에 상기 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 입자 형태를 나타냈다. 탈분지 및 재결정화를 통해 제조된 난소화성 텍스트린(RD)은 작은 나노 입자가 응집되어 응집체를 형성한 것을 관찰할 수 있다. 탈분지 및 재결정화 옥테닐 호박산 첨가량이 증가함에 따라 응집체의 크기가 감소하였다.

[0103] **시험예 1-7: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 입자 크기와 제타 전위 측정**

[0104] 실시예 1에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린의 입자 크기는 나노입도 분석기(DLS, 90Plus particle size analyzer, Brookhaven Corp., Holtsville, NY)를 통해 측정했으며, 제타 전위는 전기영동 광산란(Zetasizer Nano ZS instrument, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK)을 통해 측정하였다.

[0105] 도 5 및 하기 [표 4]에 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 입자 크기와 제타 전위를 나타냈다. 마이크로 사이즈의 천연 전분이 탈분지 및 재결정화를 통해 제조된 난소화성 텍스트린(RD)은 약 322nm 정도로 측정되었다. 옥테닐 호박산 첨가량이 증가함에 따라 입자 크기가 점점 감소하여 220nm ~ 174 nm 정도로 측정되었으며, 제타 전위의 절댓값은 점점 증가하여 26.04 ~ 28.99mV로 측정되었다. 이는 옥테닐 호박산 첨가량이 증가함에 따라 분자 내 존재하는 음이온 수가 증가하여 제타 전위가 증가하게 되고, 입자 간 정전기적 척력이 증가하여 응집을 최소화해 입자의 크기가 감소한 것으로 사료된다. 이는 시험에 1-7과 상관관계가 있다고 사료된다.

표 4

[0106]

Sample	Particle size	PDI	Absolute Zeta Potential
NWM	1292.85±45.45	0.043±0.02	5.75±1.45
RD	322.48±22.88	0.030±0.01	16.61±1.49
ORD1.5	220.86±13.71	0.160±0.02	26.04±1.45
ORD3	205.38±12.63	0.175±0.01	28.21±1.63
ORD5	174.51±17.44	0.199±0.02	28.99±2.41

[0108] **실시예 2: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액 제조 및 분산 안정성 평가**

[0109] 나노 입자를 액상 식품에 적용하는 데 영향을 줄 수 있는 분산 안정성을 측정하기 위해 실시예 1에 따라 제조한 난소화성 텍스트린을 증류수에 1% 분산시켜 용액의 특성에 따른 분산성을 비교하였다.

[0110] **시험예 2-1: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 수성 분산 안정성 평가**

[0111] 실시예 2에 따라 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액의 안정성은 Turbiscan AGS instrument (Formulation, L'Union, Toulouse, France)을 통해 측정하였으며, 총 72시간 동안 1시간마다 측정하였다. 분산안정성지수(TSI)는 하기 [수학식 3]을 통해 계산하였고, 그 결과는 도 7에 나타났다. h와 H는 각각 시료가 담긴 바이알에서 선택된 높이와 총 높이를 나타내며, $scan_i(h)$ 와 $scan_{i-1}(h)$ 은 연속된 두 시간 간격 동안 후방 산란(backscattering) 신호를 나타낸다.

[0112] [수학식 3]

[0113]

$$TSI = \sum_i \frac{\sum_h |scan_i(h) - scan_{i-1}(h)|}{H}$$

[0114] 도 6 및 도 7에 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 용액에서 분산 안정성 특징을 나타냈다. 탈분지 및 재결정화를 통해 제조된 난소화성 텍스트린(RD)은 두 시간 내에 빠르게 가라앉았지만, 옥테닐 호박산 처리(ORD)를 통해 하루 이상 안정적이며 다 가라앉은 후에도 작은 입자들이 상층부에 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 옥테닐 호박산 첨가량이 증가함에 따라 측정 시간 동안 더 낮은 분산안정성 지수를 나타내어 분산안정성이 향상된 것을 알 수 있다. 이는 표 4와 상관관계가 있다.

[0115] **시험예 2-2: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 pH 조절에 따른 수성 분산 안정성 평가**

[0116] 실시예 2에 따라 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액을 0.1M 염화 수소나 0.1M 수산화 나트륨을 첨가하여 나노 입도 분석기(DLS, 90Plus particle size analyzer, Brookhaven Corp., Holtsville, NY)를 통해 측정했으며, 제타 전위는 전기 영동 광산란(Zetasizer Nano ZS instrument, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK)을 통해 측정하였다.

[0117] 도 8 및 도 9는 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액의 pH 조절에 따른 분산 안정성 특징을 나타낸다. 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액의 pH가 증가함에 따라 제타 전위 절댓값이 증가하여 응집을 최소화해 입자의 크기가 감소하였다. 또한, pH 2는 제타 전위 값이 0인 등전점을 나타낸다. 이는 분자 표면에 존재하는 카르복실기가 탈양성자화 되기에, 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린이 산성 조건보다 중성 및 염기성 조건의 분산액에서 분산 안정성이 향상됨을 의미한다.

[0118] **시험예 2-3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 염 첨가에 따른 수성 분산 안정성 평가**

[0119] pH 7의 0.3M, 0.1M의 염화 나트륨 용액에 실시예 2에 따라 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 1% 농도로 분산시켜 나노 입도 분석기(DLS, 90Plus particle size analyzer, Brookhaven Corp., Holtsville, NY)를 통해 측정했으며, 제타 전위는 전기영동 광산란(Zetasizer Nano ZS instrument, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK)을 통해 측정하였다.

[0120] 도 10 및 도 11은 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액의 염 첨가에 따른 분산 안정성 특징을 나타낸다. 염화 나트륨을 첨가하자 절대 제타 전위 값이 급격하게 감소하여 입자 간 응집이 촉진되어 입자의 크기가 증가하였다. 이는 염화 나트륨 첨가에 따라 입자 주위의 전기 이중층이 얇아졌기 때문으로 사료되며, 염화 나트륨 첨가는 분산 안정성 향상에 효과적이지 않음을 의미한다.

[0121] **시험예 2-4: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린의 검 첨가에 따른 수성 분산 안정성 평가**

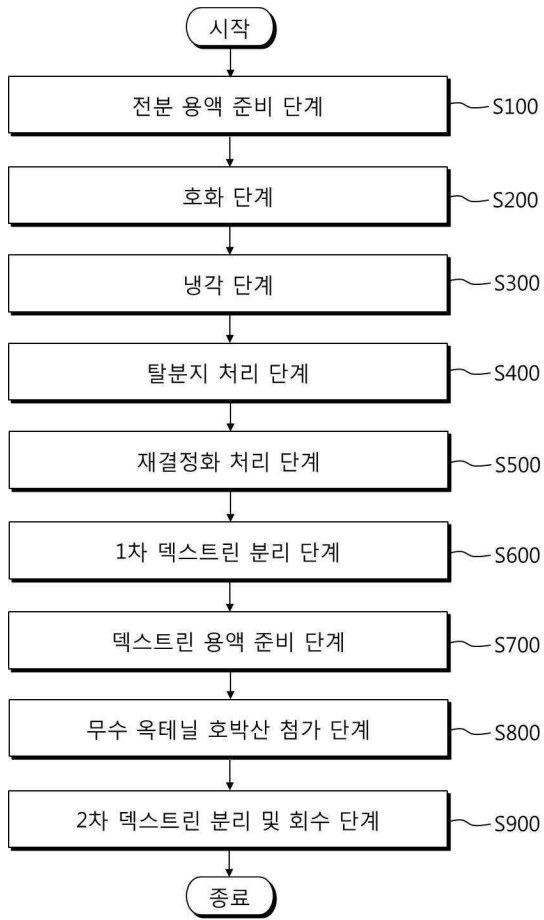
[0122] 실시예 2에 따라 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액에 잔탄 검, 구아 검, 검 아라빅을 전체 분산액 부피 대비 0.1% 첨가하였다. 분산 안정성은 Turbiscan AGS instrument (Formulation, L'Union, Toulouse, France)을 통해 측정하였으며, 총 72시간 동안 1시간마다 측정하였다. 분산안정성지수는 상기 [수학식 3]을 통해 계산하였고, 그 결과는 하기 도 13에 나타났다.

[0123] 도 12 및 13은 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 수성 분산액의 잔탄 검, 구아 검, 검 아라빅 첨가에 따른 분산 안정성 특징을 나타낸다. 검 아라빅 첨가는 난소화성 텍스트린 분산 안정성에 효과적이지 않지만, 잔탄 검과 구아 검 첨가는 분산 안정성 향상에 효과적임을 관찰할 수 있다. 특히, 잔탄 검을 첨가하였을 때 3이하의 낮은 분산안정성지수를 기록하여 약 한 달 이상 안정적인 분산을 유지하였다.

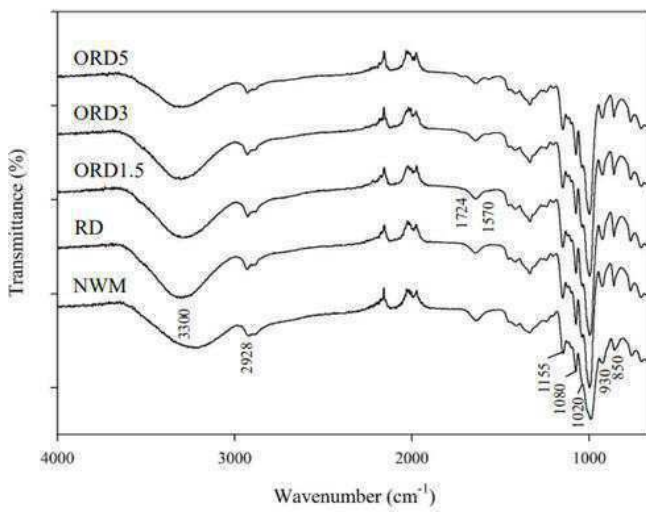
- [0125] 실시예 3: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트 제조
- [0126] 식이 섬유 소재로써 식품에 활용하기 위해 실시예 1에 따라 제조한 난소화성 텍스트린을 요거트에 분산시켰다. 요거트 총 부피대비 난소화성 텍스트린 1%를 첨가한 뒤 450rpm으로 10분 간 교반하여 균일하게 분산시켰다.
- [0127] 시험예 3-1: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트의 흐름성 비교
- [0128] 실시예 3에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트의 흐름성을 회전식 유동계(rotary rheometer, MCR 302, Anton Paar, Austria)를 통해 측정했다. 25 ± 0.2 °C에서 25mm의 지름판, 1mm 간격, 0.01내지 100r/s의 전단 속도의 조건으로 분석했다.
- [0129] 도 14에 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트의 흐름성을 나타냈다. 찰옥수수 전분과 탈분지 및 재결정화 난소화성 텍스트린(RD)은 서로 큰 차이가 없었지만, 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린(ORD)을 첨가했을 때 점도가 향상되었다. 전단 속도(shear rate)가 0일 때 전단 응력(shear stress) 값을 의미하는 항복응력(yield stress)이 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린(ORD)을 요거트에 첨가했을 때 증가하였으며, 이는 단단한 삼차원 구조를 형성함을 의미한다.
- [0130] 시험예 3-2: 연속적인 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리에 의한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트의 점탄성 비교
- [0131] 실시예 3에 따라 제조된 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 첨가한 요거트의 점탄성을 회전식 유동계(rotary rheometer, MCR 302, Anton Paar, Austria)를 통해 측정했다. 25 ± 0.2 °C에서 25mm의 지름을 가진 판으로, 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G''), 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 frequency sweep, 0.1내지 100 rad/s 조건 하에서 기록되었다. 변형율(strain)과 간격은 각각 1.0%와 1mm였다.
- [0132] 도 15 및 도 16 및 도 17에 탈분지 및 재결정화 후 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린을 포함한 요거트의 점탄성을 나타냈다. 옥테닐 호박산 처리한 난소화성 텍스트린(ORD)을 요거트에 첨가했을 때, 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G''), 손실 탄젠트($\tan \delta$) 값이 증가한다. 이는 전분과 단백질 사이의 수소결합이 증가해 네트워크의 탄성과 점성이 증가하여 외부 힘에 저항력이 증가함을 의미한다. 이는 [표 4]와 도 14와 상관관계가 있다.
- [0134] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

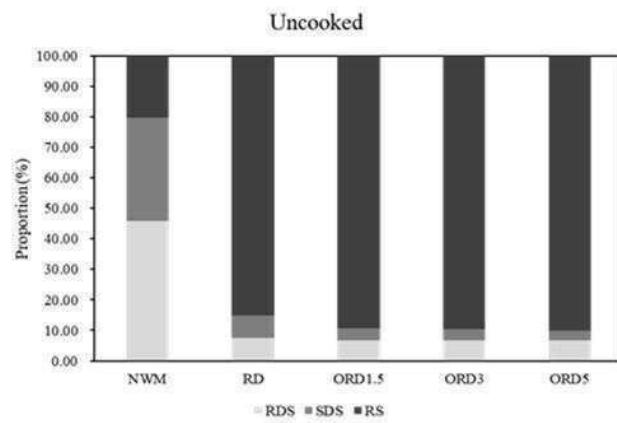
도면1



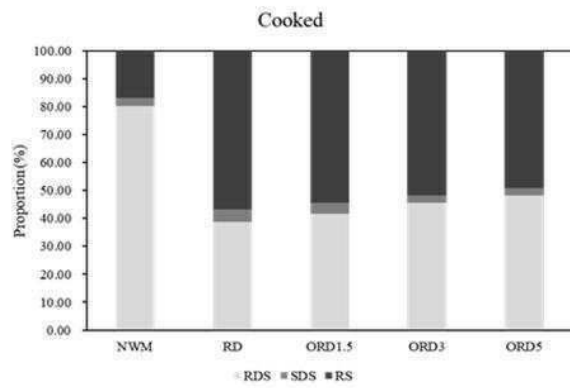
도면2



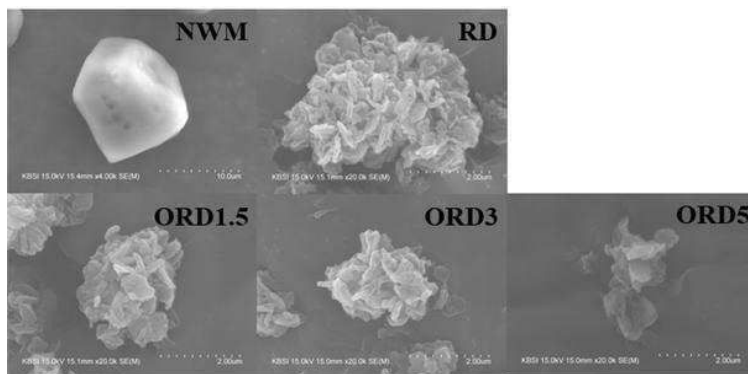
도면3a



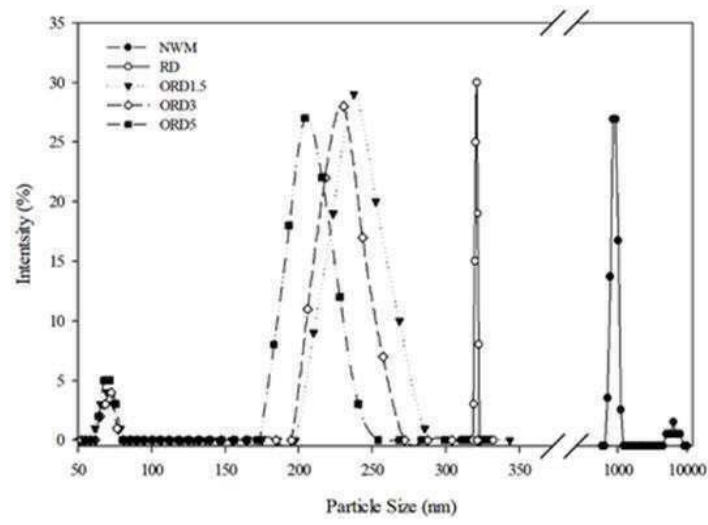
도면3b



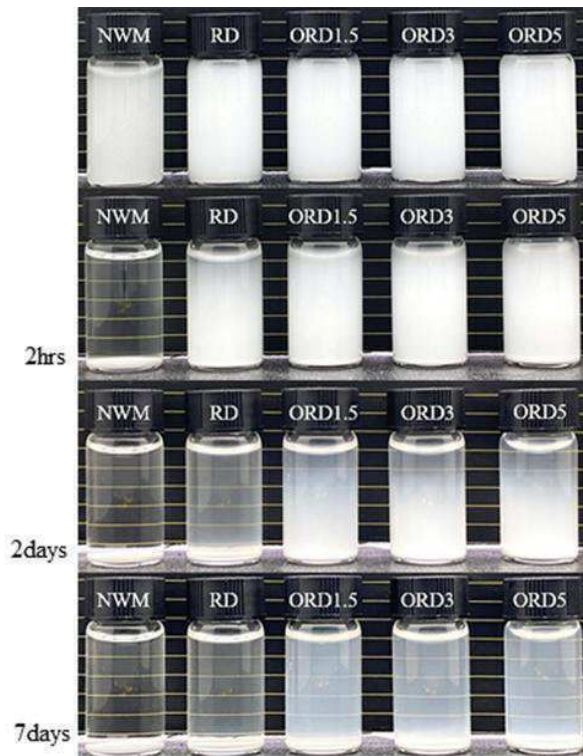
도면4



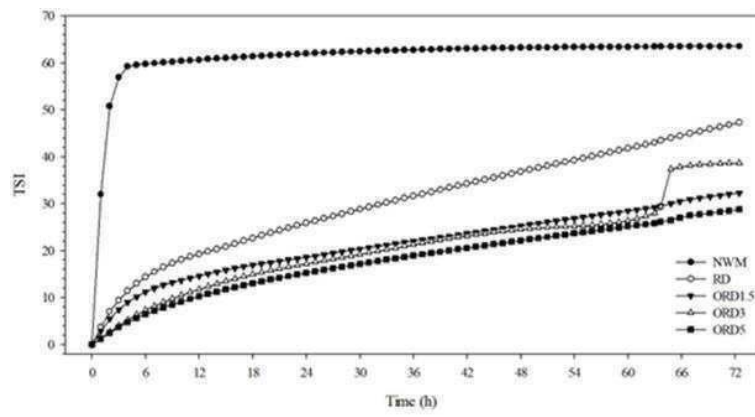
도면5



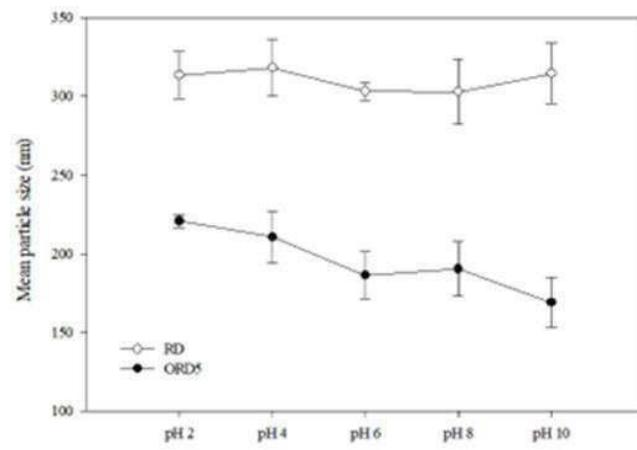
도면6



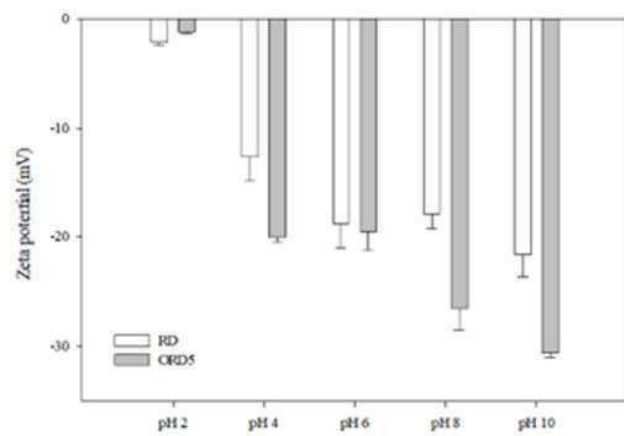
도면7



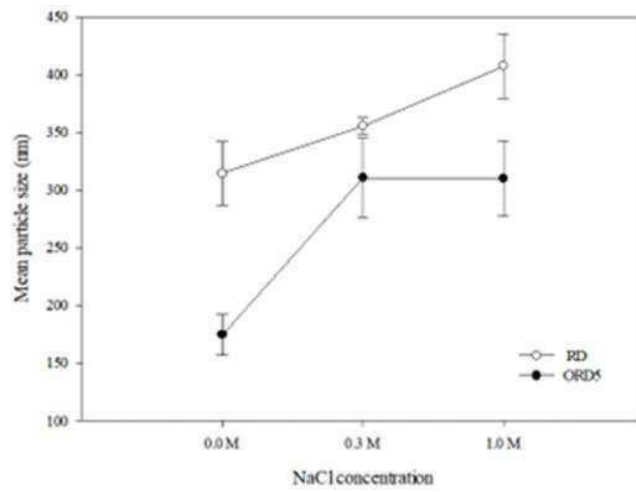
도면8



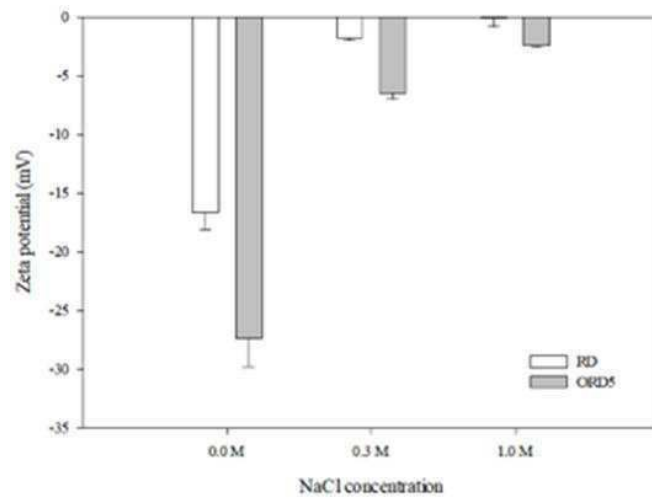
도면9



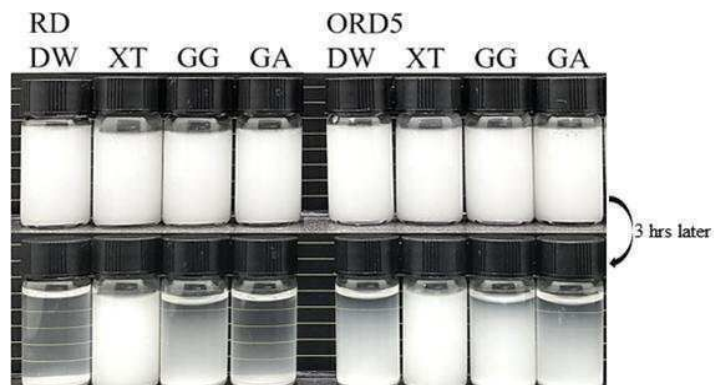
도면10



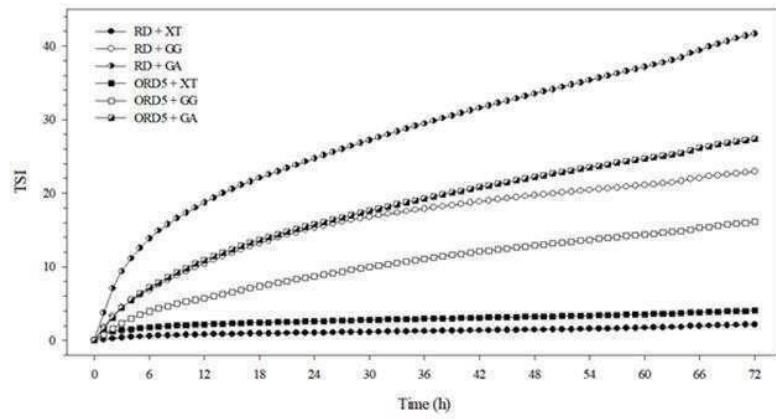
도면11



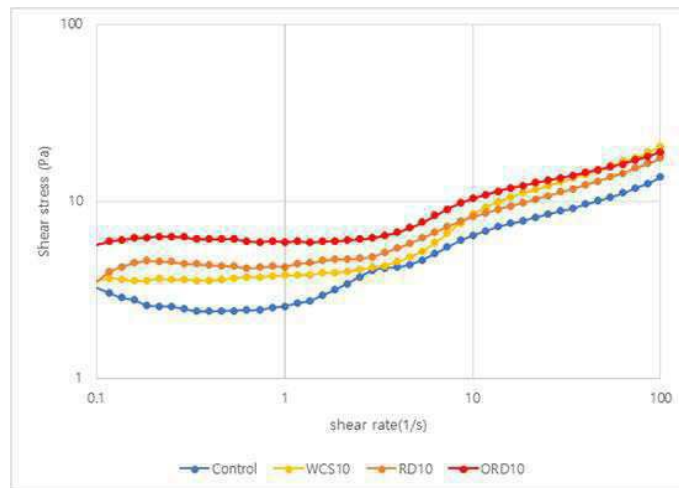
도면12



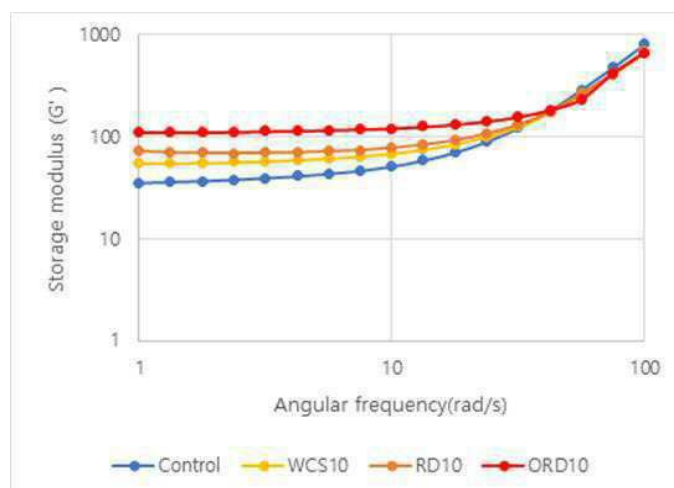
도면13



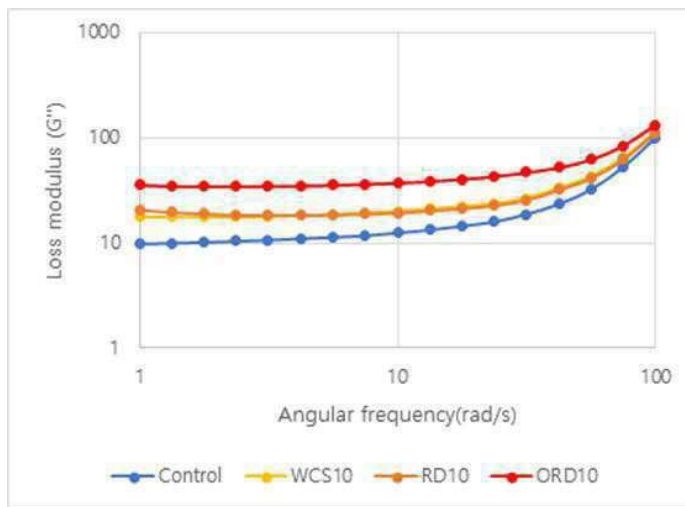
도면14



도면15



도면16



도면17

