



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월17일
(11) 등록번호 10-0893571
(24) 등록일자 2009년04월08일

(51) Int. Cl.

A23L 1/0522 (2006.01) A23L 1/052 (2006.01)

A23L 1/05 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0071767

(22) 출원일자 2008년07월23일

심사청구일자 2008년07월23일

(56) 선행기술조사문헌

KR100540607 B1

KR100415308 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 (A) 302-305

김병용

경기도 용인시 수지구 신봉동 신LG 2차빌리지 218-703

황덕기

경상북도 안동시 옥동 838-5

(74) 대리인

특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 임성택

(54) 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전분에 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하는 단계; 상기 전분 현탁액에 가교제를 첨가하는 단계; 상기 가교제가 첨가된 전분 현탁액에 초고압을 가하는 단계; 및 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 가교화 전분을 얻는 단계를 포함하는 초고압을 이용한 가교화 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 및물리화학적 특성 연구

주관기관 농촌진흥청 바이오그린 21 연구사업단

연구기간 20070401-20091231

특허청구의 범위

청구항 1

전분에 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하는 단계;
 상기 전분 현탁액에 가교제를 첨가하는 단계;
 상기 가교제가 첨가된 전분 현탁액에 초고압을 5 내지 20분 동안 가하는 단계; 및
 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 가교화 전분을 얻는 단계;
 를 포함하는 초고압을 이용한 가교화 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 가교화 전분의 제조방법.

청구항 3

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

청구항 4

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

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 전분 현탁액에 가교제를 첨가하는 단계에서, 상기 가교제는 건조 전분의 총량에 대하여 0.001 내지 1 중량 %로 첨가되는 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
 상기 가교제는 옥시염화인(POCl_3), 에피클로로하이드린(1-chloro-2,3-epoxypropane) 및 소듐트리메타포스페이트($(\text{NaPO}_3)_3$)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조 방법.

청구항 8

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

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 초고압은 100 MPa 이상의 압력인 것을 특징으로 하는 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

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 가교화 전분의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법에 대한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전분 현탁액에 가교제를 첨가한 후 초고압 처리를 하여 가교화 전분을 제조하는 방법에 대한 것이다.

배 경 기 술

- <2> 전분은 옥수수, 감자, 고구마, 타피오카 등의 식물에서 얻어지며 가장 풍부한 천연원료 중 하나이다. 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.
- <3> 천연 전분을 보다 유용하게 이용하기 위하여 물리적 또는 화학적 변성을 통해서 새로운 물성을 가진 변성 전분을 만든다. 이 변성 전분은 식품, 섬유, 제지공업 등에 널리 사용될 수 있다. 화학적 변성 전분 중에서 가장 널리 사용되는 것 중 하나가 가교화 전분이다. 가교화 전분은 한 분자의 가교제가 두 개의 각각 다른 전분 분자의 수산기와 결합하여 이루어지며, 그 결과 첨가된 가교제가 전분 분자간의 가교 역할을 해 준다. 따라서 전분 입자 내부의 결합력을 강화시켜서 고온이나 전단응력, 낮은 pH 등의 환경에서 견딜 수 있도록 해 준다.
- <4> 우리나라 식품첨가물공전 및 미국의 CFR(Code of Federal Regulations)에서는 다양한 종류의 가교제를 이용하여 제조한 가교화 전분을 식품으로 사용하도록 허용하고 있으며, 이들의 안전한 이용을 위한 성분 규격을 정하고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 가교화 전분의 제조방법은, 약간의 열처리 하에서 수 시간 동안 가교제와 전분을 교반하는 방법이다.
- <5> 최근 식품 분야에서는 비가열처리 가공방법에 대한 관심이 증대되고 있다. 비가열처리 가공방법 중 초고압 처리는 기존의 가열처리에 의한 식품의 조직감 및 풍미 저하 등을 극복할 수 있는 방법으로 각광받고 있다. 초고압 처리는 파스칼의 원리에 근간한 기술인데, 압력 매체로 물이나 오일을 이용해, 100~1,000 MPa의 압력을 순간적으로 균일하게 전달시키는 기술이다.
- <6> 식품가공에 있어 열처리와 압력처리는 모두 다양한 목적으로 사용되어질 수 있다. 식품에 대한 열처리는 원하지 않는 화학적 변화가 일어날 수 있으나, 압력처리는 화학적으로 큰 변화를 일으키지 않는 장점이 있다. 따라서 초고압 처리는 식품 내 주요 성분을 변성시키지 않아 신선감을 유지시킬 수 있는 가공기술로 평가되고 있다.
- <7> 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.
- <8> 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 부각

되면서, 일본 등 일부 국가에서 시판되는 과일 주스나 젤리 등의 식품 분야에서 초고압 기술이 사용되고 있다.

- <9> 또한 초고압 기술은 가열처리를 하지 않고 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.
- <10> 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.
- <11> 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.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <12> 본 발명은 초고압 기술을 이용한 가교화 전분의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

과제 해결수단

- <13> 본 발명은 전분에 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하는 단계; 상기 전분 현탁액에 가교제를 첨가하는 단계; 상기 가교제가 첨가된 전분 현탁액에 초고압을 가하는 단계; 및 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 가교화 전분을 얻는 단계를 포함하는 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법을 제공한다.
- <14> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계에서, 상기 전분의 함량은 전분 현탁액 총중량에 대하여 0.05 내지 40 중량% 일 수 있다.
- <15> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 전분 현탁액에 팽윤억제제를 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 팽윤억제제는 황산나트륨이 사용될 수 있다.
- <16> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 전분 현탁액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 8 내지 12로 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- <17> 상기 전분 현탁액에 가교제를 첨가하는 단계에서, 상기 가교제는 건조 전분의 총량에 대하여 0.001 내지 0.1 중량%로 첨가될 수 있고, 필요에 따라서는 그 이상의 양을 첨가할 수도 있다.
- <18> 상기 가교제는 옥시염화인(POCl_3), 에피클로로하이드린(1-chloro-2,3-epoxypropane) 및 소듐트리메타포스페이트($(\text{NaPO}_3)_3$)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- <19> 상기 초고압을 가하는 단계는 상온(25°C)에서 수행될 수 있다.
- <20> 상기 초고압은 100 MPa 이상의 압력일 수 있다.
- <21> 상기 초고압을 가하는 단계는 5 내지 30분 동안 수행될 수 있다.
- <22> 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

- <23> 본 발명의 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법은 그 공정이 간편하고 비용 절감 효과가 있으며, 천연 전분과 다른 용해도, 팽윤력 및 호화특성을 가진다. 또한 본 발명에 따른 가교화 전분의 제조방법은 미생물 살균효과, 효소불활성화 효과, 가공시 원료가 가지는 천연의 향과 맛 및 영양성분의 변화나 손실을 방지하는 효과 등이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <24> 본 발명의 초고압을 이용한 초산전분의 제조방법은, 전분 현탁액을 제조하는 단계; 상기 전분 현탁액에 가교제

를 첨가하는 단계; 상기 가교제가 첨가된 전분 현탁액에 초고압을 가하는 단계; 및 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 초산 전분을 얻는 단계를 포함하여 이루어진다.

- <25> 이하에서 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다.
- <26> 본 발명에 이용될 수 있는 전분으로는, 쌀, 밀, 보리, 옥수수, 감자, 고구마, 카사바 등이 있으며, 이에 한정되지 않는다. 본 발명은 종래 통상적인 방법으로 제조되는 모든 종류의 전분을 이용할 수 있다.
- <27> 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.
- <28> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계에서, 상기 전분의 함량은 전분 현탁액 총중량에 대하여 0.05 내지 40 중량%인 것이 바람직하다. 상기 전분의 함량이 0.05 중량% 미만이면 전분 현탁액의 농도가 낮아 반응성 및 효율이 낮은 문제점이 발생할 수 있다. 전분의 함량이 40 중량%를 초과하는 경우에는 전분 현탁액의 점도가 높아지게 되고 또한 전분 입자 사이에 물의 양이 부족하여 가교반응이 적절하게 이루어지기 어려운 문제점이 발생할 수 있다.
- <29> 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.
- <30> 상기 팽윤억제제는 건조 전분의 총량에 대하여 8 내지 15 중량%로 첨가될 수 있다. 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전분 입자에 대한 적절한 팽윤억제 효과를 얻지 못하는 문제점이 발생할 수도 있다.
- <31> 상기 전분 현탁액을 제조하는 단계 이후에, 상기 전분 현탁액에 염기성 용액을 첨가하여 pH를 8 내지 12로 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 가교화 전분의 제조법과 다르지 않으므로, 본 명세서에는 자세하게 기재하지 않는다.
- <32> 상기 전분 현탁액을 제조한 후에는 가교제를 첨가한다. 상기 가교제는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 옥시염화인(POCl_3), 에피클로로하이드린(1-chloro-2,3-epoxypropane), 및 소듐트리메타포스페이트($(\text{NaPO}_3)_3$)로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 특히 옥시염화인이 바람직하다.
- <33> 상기 가교제는 건조 전분의 총량에 대하여 0.001 내지 0.1 중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 상기 가교제의 함량이 0.001 중량% 미만인 경우는 가교화 반응 효과가 미미할 수 있고, 0.1 중량%를 초과하는 경우에는 미국 식품의약국(FDA) CFR(Code of Federal Regulations)에서 정한 식품용 변성 전분의 제조시 첨가할 수 있는 옥시염화인(POCl_3)의 기준을 초과하는 문제점이 발생할 수 있다. 그러나 식품용도 이외에 제지공업이나 그 밖에 여러 다른 산업에서의 용도로 사용되는 경우에는 필요에 따라 0.1 중량% 이상의 함량으로 가교제를 사용할 수도 있다.
- <34> 다음으로, 상기 가교제가 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.
- <35> 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 아세틸화 반응능력이 떨어질 수 있으며, 현재 상업적으로 사용되고 있는 초고압기의 경우 1000 MPa을 초과하는 경우가 거의 없으므로 1000 MPa까지 사용하는 것이 바람직하다.
- <36> 상기 초고압을 가하는 단계는 상온(25℃)에서 수행되는 것이 바람직하다. 본 발명에 따른 가교화 전분은 인위적인 열처리 과정을 거치지 않고 제조된다. 상온 미만이나 상온을 초과하여 초고압 처리를 수행할 경우에는 별도의 냉각장치나 가열장치가 필요한 문제점이 발생할 수 있다.
- <37> 본 발명에 따른 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법은, 가열과정이 없이도 가열과정이 포함된 기존의 일반적인 방법으로 제조한 가교화 전분과 유사한 물리화학적 특성을 갖는 가교화 전분의 제조가 가능하다. 따라서 본 발명의 초고압 기술을 이용하면 별도의 가열공정이 필요하지 않으므로 에너지를 절감할 수 있고, 가교화 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.

- <38> 상기 전분 현탁액에 초고압을 가하는 시간은 5 내지 30분 정도가 바람직하다. 초고압을 가하는 시간이 5분 미만이면 본 발명의 가교화 반응 효과가 미미하고, 30분을 초과하는 경우에는 공정시간이 길어지는 문제점이 발생할 수 있다.
- <39> 본 발명의 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법은, 통상적인 제조방법과 같이 1 내지 2 시간 이상의 긴 반응시간이 필요하지 않으면서도 기존의 방법으로 제조한 가교화 전분과 유사하면서 천연전분과는 다른 용해도와 팽윤력 그리고 호화 특성 등을 얻을 수 있다. 본 발명에 따른 가교화 전분의 제조방법은 반응 시간이 단축되므로, 종래의 방법에 비해 공정을 단순화할 수 있고 생산성을 향상시킬 수 있음은 이미 살펴본 바와 같다.
- <40> 상기 초고압을 가하는 단계 이후에, 상기 초고압 처리된 전분 현탁액에 산성 용액을 첨가하여 pH를 5 내지 6으로 조절하는 단계를 더 포함하는데, 이는 가교화 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 산용액을 사용하는 것이 좋다.
- <41> 상기 초고압 처리된 전분 현탁액을 세척 및 건조하여 가교화 전분을 얻는다. 이 과정은 이 기술분야에 널리 알려진 방법에 해당하므로 구체적인 설명은 생략하기로 한다. 본 발명에서는, 초고압 처리된 전분 현탁액을 증류수로 세척한 후 건조시켜서 가교화 전분을 얻는다.
- <42> 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.
- <43> **실시예**
- <44> 실시예 1: 가교화 전분의 제조
- <45> 옥수수 전분 200 g(고형분 무게 기준)에 옥수수 전분 중에 포함된 수분과 증류수의 합이 800 g이 되도록 증류수를 첨가하여 전분 현탁액을 제조하였고, 건조 전분 총량에 대하여 8 중량%의 Na_2SO_4 를 첨가하였다. 건조 전분 총량에 대하여 각각 0.01, 0.05, 0.1 중량%의 POCl_3 를 첨가한 후 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하였다. 상기 가교제가 첨가된 전분 현탁액을 플라스틱 파우치팩에 넣어 밀봉한 후, 균일하게 흔들어 준 후, 전분 현탁액이 담긴 플라스틱 파우치팩을 초고압 장치(Autoclave Engineers, A division of Snap-tite, Inc., 미국)에 넣고 압력 전달 매개로서 증류수를 이용하여 상온(25℃), 100, 200, 300, 400 MPa에서 15분간 압력을 가하여 주었다. 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 가교화 전분을 얻었다. 이 가교화 전분은 하기 설명하는 실시예들의 시료로 사용되었다. 도 1은 본 발명의 초고압을 이용한 가교화 전분 제조방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다.
- <46> 실시예 2: 초고압 처리 가교화 전분의 용해도 및 팽윤력
- <47> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 초고압 처리한 가교화 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 원심분리한 후 상등액은 105℃에서 16시간 이상 건조시켜 가용성 전분의 무게를 측정하였고 침전물은 그대로 무게를 측정한 후 아래의 식 1과 식 2에 의하여 용해도 및 팽윤력을 각각 구하였다. 용해도에 대한 실험결과를 도 2 및 3에, 팽윤력에 대한 실험결과를 도 4 및 5에 나타내었다.
- <48> 비교예: 일반적인 방법으로 가교화 전분 제조
- <49> 전분 현탁액에 팽윤억제제로 Na_2SO_4 를 건조 전분 총량에 대하여 8 중량% 첨가하고, 가교제로 POCl_3 를 건조 전분 총량에 대하여 12 중량% 첨가한 다음, 1N NaOH를 이용하여 pH를 11.5로 조절하고, 교반기로 지속적으로 교반하면서 45℃에서 2시간 동안 반응시켜 가교화 전분을 제조하였다.

<50> [식 1]

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

<51>

<52> [식 2]

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

<53>

<54> 용해도는 전분 입자가 물에 어느 정도 용출 및 용해되는지를 알아보는 것으로, 천연 옥수수 전분, 비교예의 일반적인 방법 및 초고압처리 방법으로 얻은 가교화 전분의 용해도를 도 2 및 3에 나타내었다.

<55> 도 2에 나타난 바와 같이, 일반적인 방법(0.1 중량%의 가교제를 첨가하고 열처리하는 방법: 도 2에 열-0.1 wt%로 표시됨)과 초고압을 이용한 방법으로 제조한 가교화 전분의 용해도는 60℃까지는 전체적으로 천연 옥수수 전분과 거의 유사한 값을 보이다가, 60℃ 이상의 온도부터는 온도가 높아짐에 따라 천연 전분에 비해 점차 더 낮은 용해도를 보인다. 그리고 일반적인 방법과 초고압을 이용하여 제조한 가교화 옥수수 전분은 서로 거의 유사한 용해도를 보인다.

<56> 압력이 400 MPa로 일정할 때 첨가된 가교제(POC1₃) 함량이 용해도에 미치는 영향을 도 3에 나타내었다. 압력이 일정할 때 첨가한 가교제의 양이 증가할수록 용해도가 점차적으로 낮아지는 결과를 보인다. 이 때 가교제의 양에 따른 용해도의 감소 양상은 일반적인 방법으로 제조한 가교화 전분의 가교제 양에 따른 결과와 유사한 양상으로 나타난다.

<57> 팽윤력은 전분 입자가 팽윤하여 터지기 전까지 최대로 수분을 흡수할 수 있는 능력을 말하는 것으로, 천연 옥수수 전분, 일반적인 방법과 초고압처리 방법으로 얻은 가교화 전분의 팽윤력을 도 4 및 5에 나타내었다.

<58> 도 4에서 변성되지 않은 천연 옥수수 전분과 일반적인 방법 또는 초고압을 이용한 방법으로 제조된 가교화 전분의 팽윤력은, 20~60℃에서는 변화를 보이지 않다가 60℃ 이상의 온도에서부터 증가하기 시작하여 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타낸다. 천연 옥수수 전분에 비해서 가교화 전분이 더 낮은 증가세를 보이고, 일반적인 방법과 초고압을 이용한 방법으로 제조된 가교화 전분은 서로 유사한 팽윤력 결과를 나타낸다.

<59> 압력이 400 MPa로 일정할 때 가교제(POC1₃) 함량이 팽윤력에 미치는 영향을 도 5에 나타내었다. 앞서 살펴본 용해도 결과에서와 유사하게, 압력이 일정할 때 첨가한 가교제의 양이 증가할수록 팽윤력이 점차적으로 낮아지는 결과를 보인다. 이 때 가교제의 양에 따른 팽윤력의 감소 양상은, 일반적인 방법으로 제조된 가교화 전분의 가교제 양에 따른 결과와 유사하게 나타난다.

<60> 실시예 3: 초고압 처리 가교화 전분의 호화 특성

<61> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 초고압 처리한 가교화 전분의 호화 특성은 Rapid Visco Analyzer (RVA-3D, Newport Scientific Pty. LTD, 호주)를 이용하여 측정하였다. 즉, 알루미늄 용기에 샘플 3.0 g과 증류수 25 ml를 가한 다음 플라스틱 회전축을 사용하여 완전하게 교반시켜 시료액을 제조하였다.

<62> 50℃로 맞춘 RVA에서 1분간 빠른 속도로 교반한 다음, 분당 12℃씩 95까지 가열하고 95℃에서 2.5분간 유지시킨 후 50℃로 냉각시켜 2분간 유지시키면서 호화 특성을 관찰하였다. 천연 전분, 일반적인 방법 및 초고압 처리 방법으로 얻은 가교화 전분들의 RVA 호화 커브를 도 6 및 7에 나타내었다.

<63> 도 6에서 0.1 중량%의 가교제(POC1₃)를 넣고 제조한 가교화 전분의 RVA 호화 커브는 천연전분의 RVA 호화 커브와 확연히 다른 결과를 보인다. 호화개시온도란, RVA 호화 커브에서 온도가 증가함에 따라 처음으로 점도가 증가하기 시작하는 점에서의 온도를 말한다.

<64> 본 발명의 초고압을 이용한 방법으로 제조된 가교화 전분의 호화개시온도가 천연 옥수수 전분의 호화개시온도보다 더 높은 것을 확인할 수 있다. RVA 호화 커브는 일반적인 열처리 방법과 초고압을 이용한 방법으로 제조된 가교화 전분 모두 유사한 형태를 보인다. 특히 일반적인 방법에 의한 가교화 전분과 400 MPa의 압력 처리를 통하여 제조된 가교화 전분의 호화 커브는 매우 유사하게 나타난다.

<65> 도 7은 압력이 400 MPa로 일정할 때 첨가한 가교제(POC1₃)의 양에 따른 호화 커브를 나타낸 것인데, 첨가한 가

교제의 양에 따라 각각 매우 다른 형태의 호화 커브를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이 때 400 MPa의 압력 하에서 각각의 가교제 첨가량에 따른 호화 커브는, 일반적인 방법으로 제조된 가교화 전분의 호화 커브와 매우 유사한 형태를 보임을 알 수 있다.

<66> 실시예 4: 초고압 처리 가교화 전분의 열적 특성 측정

<67> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 얻은 초고압 처리 가교화 전분의 호화중 열역학적 특성을 알아보기 위해 밀봉된 빈 팬을 레퍼런스로 하여 시차주사열량기(Differential Scanning Calorimeter(DSC-650), SINCO, 한국)를 이용해 측정하였다. 수분함량 55%로 제조한 시료를 15 mg 내외로 알루미늄팬에 담은 후 25℃부터 120℃까지 10℃/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 : overall gelatinization enthalpy 또는 amylopectin melting enthalpy)를 각각 구하였다.

<68> 천연 전분, 일반적인 방법 및 초고압 처리 방법으로 얻은 가교화 전분들의 열적 특성을 나타내는 DSC 써모그램으로 부터 열적 특성 값을 구하여 하기 표 1과 2에 나타내었다.

<69> 표 1에서, 일반적인 방법(건조 전분 총량에 대하여 0.1 중량%의 가교제 함량, 2시간 동안 45℃ 열처리)과 초고압을 이용한 방법으로 제조한 가교화 전분의 호화 온도는 천연 전분과 비교하여 특징적인 변화를 찾아볼 수 없다. 또한, 호화엔탈피(H)값 역시 유의적인 변화를 보이지 않는다. 표 2에서, 첨가된 가교제의 농도가 달라지더라도 호화엔탈피(H)값은 유의적인 변화를 보이지 않음을 알 수 있다. 이로부터, 일반적인 방법 및 초고압을 이용한 가교화 전분 제조방법 모두 천연 전분의 아밀로펙틴 구조가 풀어지는 데 필요한 엔탈피에는 변화를 미치지 못함을 확인할 수 있다.

<70> [표 1] 압력의 영향에 따른 초고압 처리 가교화 옥수수전분의 DSC 열적 특성

샘플			용해 온도 (℃)			$\Delta T(^{\circ}C)^a$	$\Delta H(J/g)^b$
			To ^a	Tp ^a	Tc ^a		
천연 옥수수 전분			65.2±0.5 ^a	70.8±0.0 ^a	82.4±2.1 ^a	17.2±2.6 ^a	5.2±1.0 ^a
가교화 전분							
가교제	시간	제조방법					
0.1 wt%	2시간	45℃	66.0±0.3 ^a	70.7±0.1 ^a	85.0±1.0 ^a	18.9±1.2 ^a	5.5±1.0 ^a
0.1 wt%	15분	0 MPa	65.2±0.1 ^a	70.1±0.1 ^a	83.8±0.1 ^a	18.6±0.2 ^a	5.0±0.1 ^a
		100 MPa	64.4±0.7 ^{bc}	69.5±0.1 ^a	85.7±0.1 ^a	21.3±0.8 ^a	5.2±0.7 ^a
		200 MPa	64.5±0.0 ^{bc}	69.6±0.1 ^a	84.6±0.6 ^{abc}	20.2±0.6 ^{ab}	5.5±0.2 ^a
		300 MPa	64.5±0.3 ^{bc}	69.4±0.5 ^a	83.1±0.7 ^{cd}	18.6±0.4 ^{bc}	5.4±0.9 ^a
		400 MPa	64.0±0.3 ^a	69.6±0.7 ^a	84.9±0.6 ^{abc}	20.9±0.2 ^{ab}	5.5±0.8 ^a

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).

<72> [표 2] 가교제 함량의 영향에 따른 초고압 처리 가교화 전분의 DSC 열적 특성

샘플			용해 온도 (℃)			$\Delta T(^{\circ}C)^a$	$\Delta H(J/g)^b$
			To ^a	Tp ^a	Tc ^a		
천연 옥수수 전분			65.2±0.5 ^a	70.8±0.0 ^a	82.4±2.1 ^a	17.2±2.6 ^a	5.2±1.0 ^a
가교화 전분							
가교제	시간	제조방법					
0.01 wt%	2시간	45℃	64.6±0.4 ^{ac}	69.6±0.1 ^a	81.7±0.7 ^a	17.1±0.2 ^a	5.1±0.1 ^a
0.05 wt%			65.8±0.5 ^a	70.0±0.4 ^{ab}	84.5±1.0 ^a	18.8±1.4 ^a	5.1±0.3 ^a
0.1 wt%			66.0±0.3 ^a	70.7±0.1 ^a	85.0±1.0 ^a	18.9±1.2 ^a	5.5±1.0 ^a
0 wt%	15분	400 MPa	63.7±0.8 ^c	69.4±0.7 ^b	82.0±1.9 ^a	18.3±1.1 ^a	5.1±0.0 ^a
0.01 wt%			64.2±0.3 ^{ac}	69.9±0.3 ^{ab}	83.8±1.5 ^a	19.6±1.7 ^a	5.4±0.2 ^a
0.05 wt%			64.3±0.3 ^{ac}	69.4±0.3 ^a	84.2±2.8 ^a	19.9±3.1 ^a	5.5±1.0 ^a
0.1 wt%			64.0±0.3 ^a	69.6±0.7 ^a	84.9±0.6 ^a	20.9±0.2 ^a	5.5±0.8 ^a
0.1 wt%	5분	400 MPa	64.6±0.2 ^{ac}	70.1±0.3 ^{ab}	85.8±1.6 ^a	21.2±1.4 ^a	5.1±0.1 ^a
	30분		64.4±0.4 ^{ac}	69.7±0.0 ^a	85.0±0.0 ^a	20.7±0.4 ^a	5.1±0.3 ^a

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).

<74> 실시예 5: 초고압 처리 가교화 전분의 X-선 회절도 측정

<75> 천연 옥수수 전분 및 상기 실시예 1에서 초고압 처리한 가교화 전분의 X-선 회절도를 X-선회절분석기(M18XHF,

Mac Science Co., 일본)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.

<76> 도 8 및 표 3에 나타난 것과 같이, 일반적인 방법(가교제 첨가 후 열처리)과 초고압 처리 방법으로 얻은 가교화 전분은 모두 회절각도(2θ) 15°, 23° 부근에서 강한 피크를 그리고, 18° 부근에서 두 개의 피크를 관찰할 수 있는데, 이것은 전형적인 A형 전분의 회절 양상을 보이는 것이다. 압력의 유무, 처리 압력, 압력 처리 시간 그리고 가교제의 양에 따른 시료들 사이의 유의적인 차이를 보여주지 않으며, 상대적 결정화도 또한 유의적인 차이를 나타내지 않았다. 이러한 결과들로 보아 초고압을 이용한 방법의 가교화는 전분의 결정형 영역을 변형시키지 않는 것으로 판단된다.

<77> [표 3] 초고압 처리 가교화 옥수수전분의 상대적 결정화도

샘플	상대적 결정화도 (%) ¹⁾
천연 옥수수 전분	8.28±0.23 ^a
열 - 0wt%	8.70±0.79 ^a
열 - 0.01wt%	8.60±0.15 ^a
열 - 0.05wt%	8.31±0.02 ^a
열 - 0.1wt%	8.11±0.05 ^a
100 MPa - 0.1 wt%	8.32±0.22 ^a
200 MPa - 0.1 wt%	8.48±0.61 ^a
300 MPa - 0.1 wt%	8.52±0.67 ^a
400 MPa - 0 wt%	8.29±0.35 ^a
400 MPa - 0.01 wt%	8.56±0.58 ^a
400 MPa - 0.05 wt%	8.68±0.30 ^a
400 MPa - 0.1 wt%	8.47±0.29 ^a
400 MPa - 0.1 wt%, 5분	8.35±0.15 ^a
400 MPa - 0.1 wt%, 30분	8.36±0.78 ^a

¹⁾ 상대적 결정화도(%) = $A_c / (A_a + A_c) \times 100$

Aa = X-선 회절패턴의 무정형 영역

Ac = X-선 회절패턴의 결정화 영역

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

<78>

<79> 본 발명의 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법은, 열처리 방법 등 기존의 통상적인 제조방법과 같이 2 시간 이상의 긴 반응 시간을 필요하지 않다. 본 발명의 가교화 전분은 기존의 방법으로 제조한 가교화 전분과 유사하면서 천연 전분과는 다른 용해도와 팽윤력 그리고 호화 특성 등을 얻을 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.

<80> 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

<81> 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 초고압을 이용한 가교화 전분의 제조방법의 개략적으로 나타내는 흐름도이다.

<82> 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 가교화 전분의 압력의 영향에 따른 용해도를 나타낸 그래프이다.

<83> 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 가교화 전분의 가교제 함량에 따른 용해도를 나타낸 그래프이다.

<84> 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 가교화 전분의 가교제 함량에 따른 팽윤력을 나타낸 그래프이다.

<85> 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 가교화 전분의 압력의 영향에 따른 팽윤력을 나타낸 그래프이다.

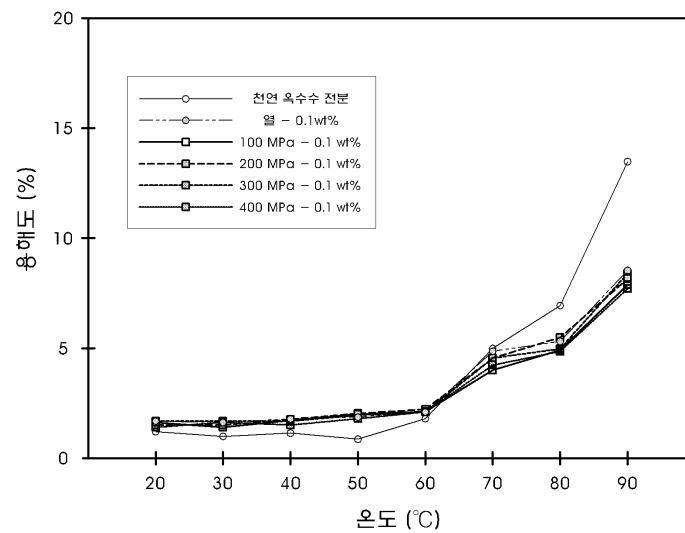
- <86> 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 가교화 전분의 압력의 영향에 따른 호화 특성을 나타낸 그래프이다.
- <87> 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 가교화 전분의 가교제 함량에 따른 호화 특성을 나타낸 그래프이다.
- <88> 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 가교화 전분의 X선 회절도이다.

도면

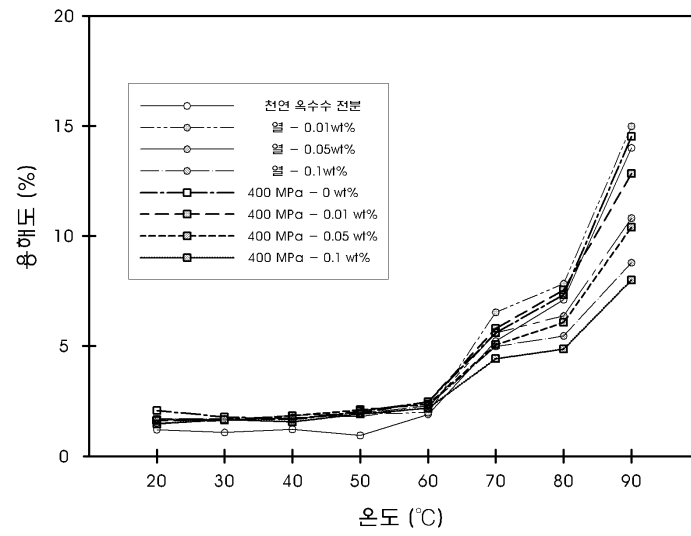
도면1



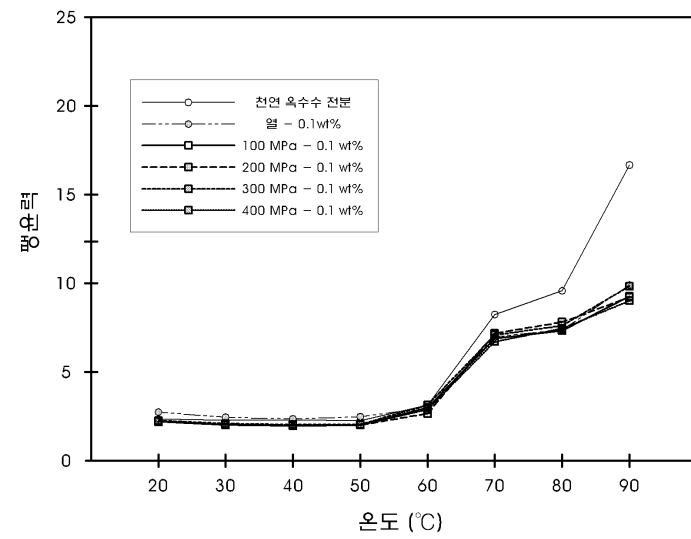
도면2



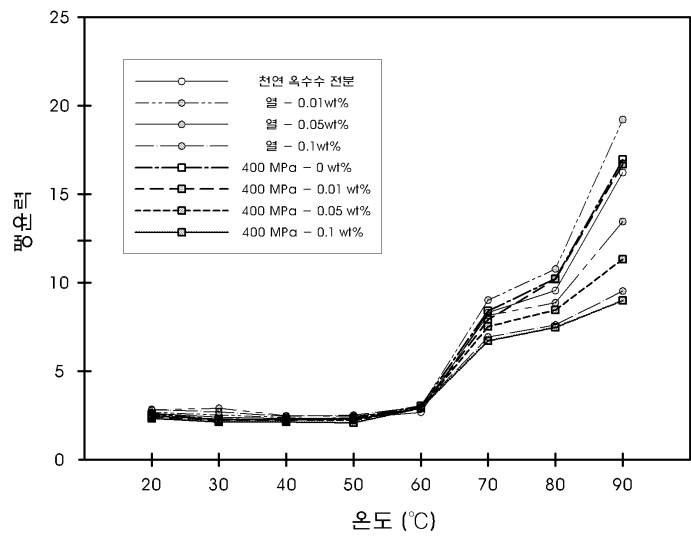
도면3



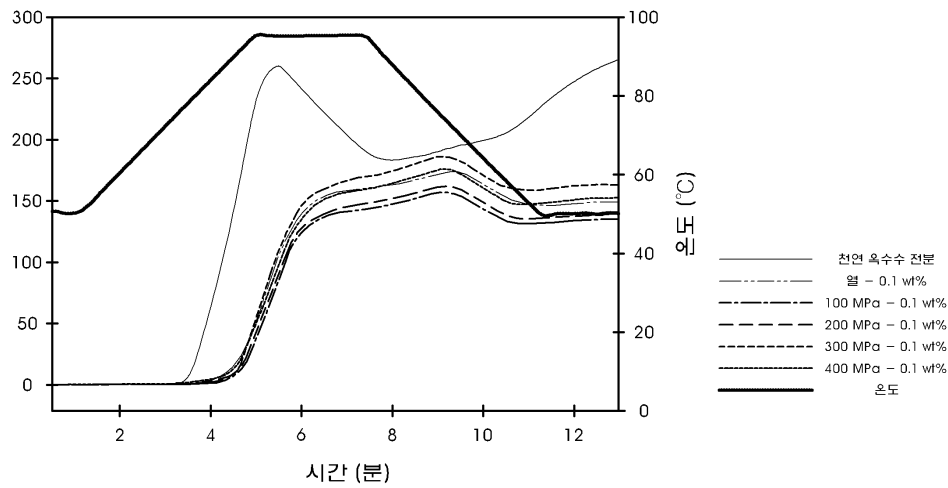
도면4



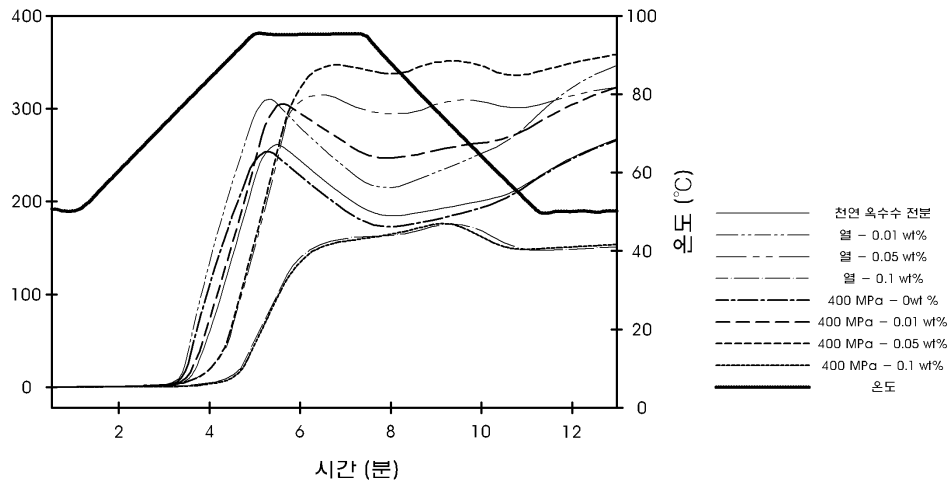
도면5



도면6



도면7



도면8

