

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0059697 (43) 공개일자 2011년06월03일
(51) Int. Cl. A23L 1/052 (2006.01) A23P 1/06 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)	(21) 출원번호 10-2011-0048605(분할) (22) 출원일자 2011년05월23일 심사청구일자 2011년05월23일 (62) 원출원 특허 10-2009-0062789 원출원일자 2009년07월10일 심사청구일자 2009년07월10일	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1 (72) 발명자 임승택 서울특별시 도봉구 창동 서울가든아파트 106동 303호 김중예 경기도 성남시 분당구 수내동 51번지 파크타운 대림아파트 102동 1301호 (74) 대리인 이문섭

전체 청구항 수 : 총 13 항

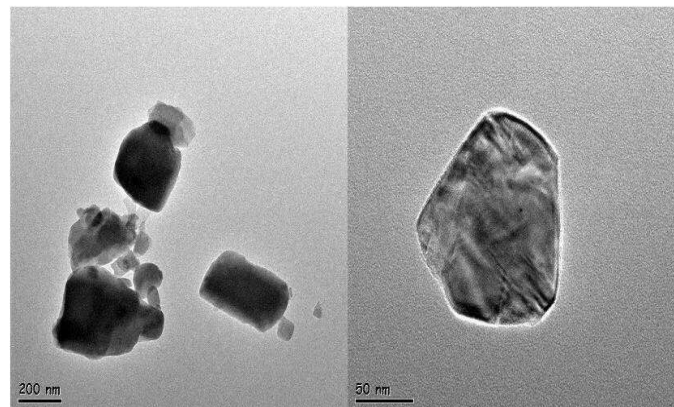
(54) 기능성 나노 전분 복합체 및 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 전분 또는 전분 텍스트린과 다양한 기능성 물질의 복합체를 합성하여 나노 크기의 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 직쇄상 전분 혹은 전분으로부터 제조된 텍스트린을 물 또는 수용성 용매에 용해하는 단계, 수용성 용액과 소수성 기능성물질을 혼합하는 단계, 전분 복합체를 효소 또는 산 처리하여 비복합 전분을 제거하는 단계, 전분 복합체를 세척 및 회수하는 단계, 회수된 전분 복합체를 건조하는 단계를 포함하는 기능성 나노 전분 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 상기의 방법에 의해 형성된 기능성 물질을 포집한 나노 전분 복합체는 불용성인 물질을 수용화 시키고 안정성을 높일 뿐 아니라 생체 흡수율이 향상되는 등 제품으로서의 활용 가치를 높이는 효과를 가질 것이다. 따라서 기능성 물질의 전달체, 코팅제 및 보강제 등의 역할로 식품, 의약품, 화장품, 화학제품 등 다양한 분야에 사용될 수 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 기능성물질이 포집된 나노 전분복합체 제조방법:

- a) 직쇄상 전분 또는 텍스트린을 수용성 용매에 용해하는 단계;
- b) 상기 수용성 용액과 소수성 기능성물질을 혼합하는 단계;
- c) 상기 b)단계의 결과물을 효소 또는 산 처리하는 단계;
- d) 상기 c)단계의 결과물을 세척 및 회수하는 단계;
- e) 상기 회수된 전분 복합체를 건조하는 단계.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 a)단계의 전분은 일반 옥수수 전분, 고아밀로오스 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 쌀 전분, 찹쌀 전분, 고아밀로오스 쌀 전분, 감자 전분, 찰 감자 전분, 고구마 전분, 보리 전분, 찰 보리 전분, 콩(pea) 전분, 밀 전분, 찰 밀 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, 및 이들 전분에서 추출된 아밀로오스로 이루어진 군에서 선택된 전분인 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 a)단계의 텍스트린은 전분을 텍스트린화 하여 전환하는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기의 텍스트린화는 1-4 결합을 가수분해 할 수 있는 알파아밀라아제(α -amylase), 베타아밀라아제(β -amylase), 글루코아밀라아제(glucoamylase), 아밀로글루코시다제(amyloglucosidase), 알파글루코시다제(α -glucosidase)와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 이소아밀라아제(iso-amylase)와 플루라나아제(pullulanase)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 혼합된 효소를 사용하여 전분을 텍스트린화 하는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기의 텍스트린화는 무기산인 염산, 황산, 질산, 인산 및 유기산인 초산, 구연산, 사과산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 혼합물을 사용하여 전분을 텍스트린화 하는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 a)단계의 전분 또는 텍스트린 농도는 0.01 % 내지 20.0 % 농도의 전분 또는 텍스트린을 사용하는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 b)단계의 소수성 기능성물질은 카로테노이드(carotenoid) 물질 중에 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'-carotenoid 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), 방향물질 중에 네롤(nerol), 네로리돌(nerolidol), 시트랄(citral), 시남알데하이드(cinnamaldehyde), 시트로넬롤(citronellol), cis-3-헥산알(cis-3hexenal), 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(1-naphthol), 기타 영양물질 중에 어유(fish oil), 밀랍(beewax), D-리모넨(D-limonene), 비타민 A, 비타민 E, 코엔자임큐텐(Co-Q10), 레시틴, DHA, EPA, 캡사이신을 포함하는 군으로부터 선택된 것 혹은 상기 언급된 물질의 혼합물인 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 b)단계의 기능성물질을 소수성 용매에 용해하지 않고 직접 전분 또는 텍스트린 수용액에 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 b)단계의 전분 및 텍스트린과 기능성물질의 복합체 형성단계는 10 ℃ 내지 100 ℃ 의 반응 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 10

제 1항에 있어서, 상기 d)단계에서 1-4 결합을 가수분해 할 수 있는 알파아밀라아제, 베타아밀라아제, 글루코아밀라아제, 아밀로글루코시다제, 알파글루코시다아제와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 이소아밀라아제와 플루라나아제로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 또는 혼합된 전분 분해효소를 사용하여 복합체 형성에 참여하지 않은 전분을 분해하는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 d)단계에서 무기산인 염산, 황산, 질산, 인산 및 유기산인 초산, 구연산, 사과산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 혼합물의 수용액을 사용하여 복합체 형성에 참여하지 않은 전분을 분해하는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 f)단계의 건조단계는 진공건조법, 동결건조법, 매물건조법, 열풍건조법 또는 스프레이건조법을 사용하여 건조하는 것을 특징으로 하는 나노 전분복합체 제조방법.

청구항 13

제 1항 내지 제12항에 따른 제조방법으로 제조된 나노 전분복합체.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 전분 또는 전분 텍스트린과 다양한 기능성 물질의 복합체를 합성하여 나노 크기의 입자를 제조하는 방법에 관한 것으로, 직쇄상 전분 혹은 전분으로부터 제조된 텍스트린을 물 또는 수용성 용매에 용해하는 단계, 수용성 용액과 소수성 기능성물질을 혼합하는 단계, 전분 복합체를 효소 또는 산 처리하여 비복합 전분을 제거하는 단계, 전분 복합체를 세척 및 회수하는 단계, 회수된 전분 복합체를 건조하는 단계를 포함하는 기능성 나노 전분 복합체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 소수성 혹은 지용성 비타민류, 오메가 3 지방산류, 카로테노이드류, 피토케미칼류, 항산화 물질, 식품향미성분 등 다양한 기능성 성분은 물에 잘 녹지 않아서 식품, 화장품 등에 활용하기 어려우며, 인체 또는 생물체에 적용할 때도 흡수 활용이 잘 되지 못한다. 이러한 불용성 소재를 수용화하기 위하여 사용되는 방법으로는 타겟 소재별 유화제를 이용하는 것이 종래의 방법이었으나 일반적으로 에멀전화 할 목적으로 사용되는 유화제는 많은 양이 필요하고 이로 인해 타겟 제품 고유의 맛과 향 등에 영향을 주는 문제가 있다. 또한 일부 유화제 등 첨가물질이 인체 안정성에 문제가 될 수 있으며, 저장 및 유통 시 유화력이 감소하거나 변질되어 제품의 안정성이 낮다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 기능성 식품소재를 사이클로텍스트린(CD), 클러스터텍스트린(CCD) 등 탄수화물에 포접시켜 수용성화 하는 기술이 대두되고 있다. CD 및 CCD 분자 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 다단계의 생물학적 공정을 거쳐서 얻어지므로 가격이 매우 비싼 단점을 가지고 있다. 또한 포접할 수 있는 물질이 한정되며 포접체는 비교적 커다란 입자를 형성하는 경향을 갖기 때문에 나노크기의 입자로 제조하기가 어렵다.
- [0003] 전분은 광합성 에너지의 저장체로서 천연에서 무한하게 얻어지는 값싼 생물고분자로서 식품의 주된 탄수화물이다. 전분은 인체에 에너지원으로 활용될 뿐 아니라 다양한 기능성을 부여하는 역할 또는 첨가제로 식품, 화장품, 의약품 등에 이용되기도 한다. 또한 전분은 다양한 물질을 포접하여 안정화하거나 방출을 조절하는 서방형 제제로 사용되기도 한다. 식물체에서 생산되는 전분은 다양한 형태의 입자로 얻어지며 평균 직경이 1 내지 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 50 nm ~ 100 μ m 크기의 전분입자를 생성할 수 있으며, 미세입자로 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.
- [0004] 상기 명시된 제조방법 이외에도 효소 혹은 산 가수분해에 의한 미세 전분 제조방법들 [A. Dufresne 외 Macromolecules 38 (2005); 한국 공개특허 특995-0005843; 한국 공개특허 10-0873015]이 있다. 이 방법에 의하면 가수분해에 의한 공정으로 순수 전분만으로 구성된 미세 입자를 생성할 수는 있지만, 나노 수준의 전분입자를 제조하는 데는 어려움이 있다.
- [0005] 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술들의 문제점들을 극복하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 직쇄상의 전분 분자 또는 전분 텍스트린을 활용하여 소수성 기능성물질이 포접된 나노 수준의 복합체를 제조한 경우, 단순한 나노크기의 전분 입자로서가 아니라 소수성 기능성물질을 수용화하고 안정화 할 수 있음을 확인하고, 또한 이러한

복합체를 나노 수준의 작은 크기의 입자로 제조함으로써 생체활용성을 향상시키고 다양한 분야에서 기능성을 높이는 효과를 가져오는 기술로서 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 주된 목적은 인체에 무해하며 무미, 무취, 무색 물질로 제품의 향미 및 식미에 영향을 미치지 않아 다양한 제품에 적용가능성이 높은 전분 또는 전분 텍스트린을 이용하여 생체 흡수율을 증가시키고 소수성 기능성물질의 수용성 및 안정성을 증가시키는 장점을 갖는 기능성 나노 전분 복합체 및 그의 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 나노 전분 복합체의 제조방법을 제공한다:
- [0008] a) 직쇄상 전분 또는 텍스트린을 수용성 용매에 용해하는 단계;
- [0009] b) 상기 수용성 용액과 소수성 기능성물질을 혼합하는 단계;
- [0010] c) 상기 b)단계의 결과물을 효소 또는 산 처리하는 단계;
- [0011] d) 상기 c)단계의 결과물을 세척 및 회수하는 단계;
- [0012] e) 상기 회수된 전분 복합체를 건조하는 단계.
- [0013] 본 발명의 상기 전분은 포도당이 $\alpha(1-4)$ 결합에 의해 직선형으로 중합된 직쇄상 전분사슬, 바람직하게 직쇄상 아밀로오스 또는 직쇄상 텍스트린은 알코올, 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 μm 라는 보고가 있다 [J. Brisson 외, International Journal of Biological Macromolecules 12 (1990); M. A. Whittam 외, International Journal of Biological Macromolecules 11 (1989)]. 본 발명에서는 이러한 나선형 복합체의 형성이 용이한 조건을 부여함으로써 전분 사슬이 자가조립(self assembly)에 의해서 포접물과 복합체를 자연스럽게 형성하여 수용액상에 분산시키도록 하는 기술이다. 이를 위해서는 전분사슬간의 응집을 최대한으로 억제하고 포접물과 전분 간의 반응을 최대한으로 유도시키는 것이 중요하다.
- [0014] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 a)단계의 전분은 알코올과 복합체를 형성할 수 있는 어떤 전분도 사용할 수 있으나, 바람직하게는 일반 옥수수 전분, 고아밀로오스 옥수수 전분, 찰옥수수 전분, 쌀 전분, 찹쌀 전분, 고아밀로오스 쌀 전분, 감자 전분, 찰 감자 전분, 고구마 전분, 보리 전분, 찰 보리 전분, 콩(pea) 전분, 밀 전분, 찰 밀 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 및 이들 전분에서 추출된 아밀로오스로 이루어진 군에서 선택된 전분인 것이 바람직하다. 상기의 전분들로부터 나노 전분복합체를 제조할 수 있음을 증명하기 위하여, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 4에서는 고아밀로오스 옥수수 전분을 사용하였으며, 실시예 3에서는 찰옥수수 전분을 사용하여 나노 전분복합체를 제조하였다.
- [0015] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 a)단계의 텍스트린은 상기 전분을 텍스트린화 하여 전환하여 제조하는 것을 특징으로 한다. 상기 텍스트린화는 알파아밀라아제(α -amylase), 베타아밀라아제(β -amylase), 글루코아밀라아제(glucoamylase), 아밀로글루코시다제(amyloglucosidase), 알파글루코시다아제(α -glucosidase)와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 아이소아밀라아제(iso-amylase), 풀루라나아제(pullulanase)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 전분 분해효소 또는 이들의 혼합된 효소를 사용하는 것이 좋다. 또한 상기 텍스트린화는 염산, 황산, 질산, 인산 등 무기산 및 초산, 구연산, 사과산 등 유기산으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 산 또는 이들 혼합물을 사용하여 실시하는 것이 좋다.

- [0016] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 a)단계의 전분 또는 텍스트린 농도는 0.01 ~ 20.0 % 농도를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 0.1 ~ 5.0 %가 좋다. 분자량이 작은 텍스트린의 경우, 농도가 다소 높아도 문제가 없지만, 농도가 너무 높으면, 전분 또는 텍스트린 분자간의 응집이 일어날 수 있어 복합체 형성이 용이하지 않다.
- [0017] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 b)단계에서 사용하는 소수성 기능성물질은 직쇄상의 전분 또는 텍스트린 분자와 V-type의 복합체를 형성하여 나선형 구조만이 포접될 수 있도록 소수성을 띠며, 인체 또는 생물체에 유용한 기능성을 갖는 종래 알려진 어떤 물질도 가능하나, 바람직하게는 카로테노이드(carotenoid) 물질 중에 안테라크산틴(anthraxanthin), 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), 푸코산틴놀(fucoxanthinol), 락투카산틴(lactucaxanthin), 루테인(lutein), 라이코펜(lycopene), 네오산틴(neoxanthin), 뉴로스포라산틴(neurosporaxanthin), 뉴로스포렌(neurosporene), 페리디닌(peridin), 파이토엔(phytoene), 로드핀(rhodopin), 시포노크산틴(siphonaxanthin), 스페로이딘(spheroidene), 스피릴로산틴(spirilloxanthin), 토룰로로딘(torularodin), 유리올라이드(urilide), 유리올라이드 아세테이트(urilide acetate), 비올라크산틴(violaxanthin), 제아산틴(zeaxanthin), 방향물질 중에 네롤(nerol), 네로리돌(nerolidol), 시트랄(citral), 시남알데하이드(cinnamaldehyde), 시트로네롤(citronellol), cis-3-헥산알(cis-3hexenal), 바닐린(vanillin), 아이소아밀아세테이트(isoamyl acetate), 1-옥텐-3-원(1-octen-3-one), 옥틸아세테이트(octyl acetate), 카다벌린(cadaverine), 헥산알(hexanal), 마소이아락톤(massoia lactone), 멘톨(menthol), 메틸부트레이트(methyl butyrate), 멘톤(menthone), 펜틸부트레이트(pentyl butyrate), 펜틸펜타노에이트(pentyl pentanoate), 리나롤(linalool), 제라니올(geraniol), 데카날(decanal), 1-나프톨(1-naphthol), 기타 영양물질 중에 어유(fish oil), 밀랍(beewax), D-리모넨(D-limonene), 및 비타민 A, 비타민 E, 코엔자임 큐텐(Co-Q10)(코큐텐)과 같은 지용성 비타민과 비타민 유사물질, 레시틴, DHA, EPA와 같은 지방산, 캅사이신 등과 같은 향미성분 그리고 소수성 약물 성분으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하다. 본 발명의 실시예에서, 상기 기능성물질의 예로써, 베타카로틴과 코큐텐을 나노 텍스트린에 포접시켜 복합체를 형성하는 실험을 하였으나, 상기 포접물질 이외의 다른 소수성 기능성 물질들도 당연히 나노 텍스트린에 포접되어 복합체를 형성할 수 있음은 당업자에게 자명할 것이다.
- [0018] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 b)단계는 b-1) 소수성 기능성물질을 소수성 용매에 용해하는 단계 및 b-2) 상기 소수성 용액과 수용성 용액을 혼합하는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 b-2)단계의 소수성 용액과 수용성 용액을 혼합하는 단계는 상분리 현상을 이용하여 전분 복합체를 형성하는 방법인 것을 특징으로 한다. 일반적으로 전분 분자와 포접물질을 직접 혼합하여 복합체를 합성하며 이러한 경우 결정이 크게 성장하거나 무정형의 침전을 형성할 가능성이 많기 때문에 복합체 형성 수율이 낮으며 큰 입자를 형성하게 된다. 하지만 도 2와 같이 상이 분리된 시스템에서는 소수성 용매에 용해된 기능성물질과 수용성 용액의 전분분자는 상분리가 이루어지는 접경지대에서만 물리적인 접촉을 할 수 있기 때문에 두 분자간의 반응이 조절된다. 따라서 이렇게 복합체를 형성하는 적절한 조건이 형성되며 나노 크기의 입자로 생성된다. 이 입자는 전분분자 내부에 기능성물질을 감싸고 있는 구조를 갖게 되어 소수성인 기능성물질을 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 것이다.
- [0020] 본 발명의 실시예에서, 상기 상분리는 수용성 용액 위에 소수성 용액을 서서히 주입하여 양 용액의 경계면이 파괴되지 않으면서 상분리가 이루어지도록 하였다. 본 발명의 실시예에서는 소수성 용액의 양을 수용성 용액의 양의 절반을 주입하였으나, 더 적은 양을 사용할 수도 있고 더 많은 양을 사용하여도 무방하다.
- [0021] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 b-1)단계의 소수성 용매는 그 구성성분이 전분과 복합체를 형성하지 않거나 기능성물질보다 복합체 형성 능력이 낮은 것이 바람직하며, 물과 상 분리가 일어나는 모든 소수성 용매를 사용할 수 있다. 상기 소수성 용매는 헥산, 사이클로헥산, 이소프로필 에테르(iso-propyl ether), 데칼린(decalin), 메틸tert-부틸 에테르(methyl tert-butyl ether, MTBE), 에틸 에테르(ethyl ether), 석유 에테르(petroleum ether), 식물성 오일로 이루어진 군에서 선택된 것이 바람직하다.
- [0022] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 b)단계의 기능성물질을 소수성 용매에 용해하지 않고 직접 전분

또는 텍스트린 수용액에 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는 나노 전분복합체 제조방법을 제공한다. 상기 언급된 바와 같이 전분 또는 텍스트린 수용액에 포접물질을 직접 혼합하여 복합체를 합성할 경우, 나노 입자는 형성이 되나 결정이 크게 성장할 가능성이 있기 때문에 복합체 입자가 커질 수 있다. 상기의 문제해결을 위해 본 발명자들은 상기의 제조방법을 유지하며 이것에 분자량이 적은 전분 텍스트린을 활용하고, 또한 혼합 및 교반 속도를 높여 복합체의 크기를 작게 제조하였다.

[0023] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 b)단계의 전분 또는 텍스트린 용액과 소수성 용액의 복합체 형성단계는 10 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 범위보다 낮은 온도에서 반응을 수행하는 경우, 전분 분자의 이동성이 떨어지고 전분의 용해도가 낮아져 전분 분자 간 응집이 일어날 수 있다. 상기 범위보다 높은 온도에서 반응을 수행하는 경우, 반응 용매의 증발을 야기할 수 있으며 형성된 전분 복합체가 다시 용융될 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 50 ℃의 반응온도에서 수행하였는데, 이 경우 전분 분자의 충분한 이동성으로 복합체 형성이 용이하며, 용매의 증발을 억제할 수 있으므로 가장 바람직하다.

[0024] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 c)단계의 복합체 형성에 참여하지 않은 전분 분자를 제거하는 공정은 전분분해효소 또는 산 용액에 의한 공정을 포함한다. 식품가공분야에서 옥수수, 감자, 쌀, 밀 등으로부터 생 전분입자를 가공하는데 통상적으로 사용되고 있는 모든 전분분해효소를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 전분 분자내의 1-4 결합을 가수분해 할 수 있는 알파아밀라아제(α -amylase), 베타아밀라아제(β -amylase), 글루코아밀라아제(glucoamylase), 아밀로글루코시다제(amyloglucosidase), 알파글루코시다아제(α -glucosidase)와 1-6 결합을 가수분해 할 수 있는 아이소아밀라아제(iso-amylase), 풀루라나아제(pullulanase)로 이루어진 군에서 선택된 것이 좋다.

[0025] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 c)단계의 전분 분자 제거공정은 전분분해효소 외에 어떠한 산 용액을 이용하여 가수분해 할 수 있다. 산 가수분해에 쓰이는 산은 식품가공분야에서 통상적으로 사용되고 있는 모든 산이 사용되며, 바람직하게는 염산, 황산, 질산, 또는 초산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 좋다. 초기에 텍스트린을 사용하면 대부분의 텍스트린 분자가 복합체 형성에 소요될 수 있으므로 효소 및 산의 사용량을 줄일 수 있으며, 또는 이 공정을 생략할 수 있다. 상기의 효소 및 산에 의해 분해된 전분분자는 수용액에 용해된 상태로 잔류하여 추후 세척과정에서 제거된다.

[0026] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 d)단계의 세척 및 회수과정에서 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 있다.

[0027] 본 발명의 나노 전분복합체 제조방법에서, 상기 e)단계의 회수된 전분 복합체는 다양한 건조방법, 예컨대 진공 건조법, 동결건조법, 매물건조법, 열풍건조법 및 스프레이건조법을 사용하여 건조할 수 있다. 전분 복합체는 상기 건조과정에 의해 고체 분말 상태가 된다.

[0028] 본 발명의 상기 나노 전분복합체 제조방법에서, 얻어진 복합체 수용액은 상기 제조방법 e)단계의 세척 및 회수 과정을 거치지 않고 직접 제품에 활용할 수 있다.

[0029] 본 발명의 전분 또는 텍스트린과 기능성물질의 복합체는 5개 내지 10개 정도의 포도당이 α (1-4) 결합으로 결합된 직쇄상 부분에 기능성물질 분자가 나선상으로 둘러싸여 형성된 구조를 이루어 나노입자를 형성한다. 또한, 상기의 복합체는 기능성물질의 종류에 따라 기능성물질이 나선형 단위체 사이에 존재할 수도 있다. 상기 복합체는 나노 크기 입자를 갖으며 이들 입자의 나선형 구조는 외부가 친수성인 반면 내부는 소수성이기 때문에 나선형 구조 내부에 다양한 소수성 기능성물질을 포접시킬 수 있으며 포접된 물질은 친수성인 나선형 외부 구조에 의해 물에 쉽게 용해된다. 따라서 다양한 소수성 기능성물질을 쉽게 수용화 할 수 있으므로 소수성 기능성 식품 소재 또는 약물 성분을 보다 효율적으로 전달할 수 있으며 이들 물질이 도중에 산화되거나 변성되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 나선형 구조 내부에 소수성 향미성분이 포접될 수 있으며 이들 성분이 쉽게 휘발하는 것을 방지하여 보다 안정적으로 보관 및 전달 할 수 있다. 따라서 상기 나노 전분복합체는 식품, 화장품, 또는 약물 산업분야에서 기능성 물질이나 의약 성분을 포접하고 전달하는데 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기 방법에 따른 제조방법으로 제조된 나노 전분복합체를 제공한다. 본 발명의 나노 크기의 미세 전분입자는 섬유, 제지, 화학공업분야 및 식품산업에서 다양한 용도로 이용할 수 있다. 구체적으로, 식품산업에서는 가공식품의 분산제, 향 보존제 등으로 이용할 수 있으며, 섬유공업에서는 섬유사의 제직성을 높이기 위한 실의 가호, 나염 및 호제 등으로 이용가능 하며, 제지공업에서는 표면 사이징제, 코팅제, 내부첨가제 및 판지의 층간 접착제 등으로 이용할 수 있다. 또한 화학공업에서는 전분을 변성화시켜 접

착제, 분산제, 및 미끄럼 방지제 등의 분말로 이용할 수 있다. 그 외에도 플라스틱의 필름, 성형제품 등에 첨가하여 물리적 특성을 향상시키는 충전제로도 사용할 수 있으며, 각종 흡수성 수지의 원료로도 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 직쇄상 전분 혹은 텍스트린이 기능성 물질을 포접한 복합체 형성과정을 도식화한 도면이다.
- 도 2는 상 분리를 이용한 나노 전분입자 제조 방법을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 나노 텍스트린-베타카로틴 복합체 제조 시 상층의 베타카로틴 농도의 변화를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 나노 텍스트린-베타카로틴 복합체의 형태를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 나노 텍스트린-베타카로틴 복합체의 입자 크기 분포를 나타내는 도면이다.
- 도 6은 나노 텍스트린-베타카로틴 복합체의 X-선 회절도를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 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.

실시예 1. 나노 텍스트린-베타카로틴 복합체의 제조

1) 텍스트린 제조

[0035] 고아밀로오즈 옥수수전분(Hylon VII, 아밀로즈 함량 70%, National starch, Bridgewater, NI, USA) 25 g을 100% 에탄올 100 mL에 분산한 후 36% HCl 1 mL을 가한 후 잘 교반하였다. 혼합된 현탁액을 20 °C에서 72 시간 반응한 후 모든 산과 가수분해된 당이 제거될 때까지 50% 에탄올로 세척하였다. 그 후 아세톤으로 1회 세척한 후 40 °C에서 12 시간 동안 건조 후 분쇄 하였다.

2) 텍스트린-베타카로틴 복합체 합성

[0037] 텍스트린을 1 g을 증류수 100 mL에 분산한 후 131 °C에서 20 분간 가열하여 텍스트린을 용해시켰다. 베타카로틴 10 mg을 이소프로필 에테르 50 mL에 용해시킨 후 텍스트린 용액에 상기 이소프로필 에테르 용액을 천천히 가하여 도 2와 같이 텍스트린 용액과 상분리가 일어나게 하였다. 그 후 텍스트린 용액을 50 °C에서 72 시간 동안 150 rpm으로 교반하면서 반응시켰다.

3) 텍스트린-베타카로틴 복합체의 회수

[0039] 72 시간 후 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 ($\times 20,000\ g$)하여 침전시킨 후 회수하였다. 본 실시예에서 베타카로틴의 용매로 이소프로필 에테르를 사용한 이유는 이소프로필 에테르는 전분과 복합체를 형성하지 않고 베타카로틴을 잘 용해시키며 물과 상분리가 일어나는 용매이기 때문이다.

시험예 1. 텍스트린-베타카로틴 복합체 형성 중 상층액의 베타카로틴 함량

[0041] 상기 실시예 1에서 제조한 나노 텍스트린-베타카로틴 입자의 결정성 형성 과정 중 상층의 베타카로틴 함량 변화를 자외-가시선 분광광도계(Ultrospec 2000 UV/Visible Spectrophotometer, Pharmacia Biotech, UK)를 이용하여 448nm에서 흡광도의 변화로 측정하였다. 도 3에서 나타난 것과 같이 베타카로틴 함량은 시간이 지나감에 따라 감소하였다. 이러한 현상은 상층의 베타카로틴 분자가 하층의 텍스트린 분자와 복합체를 형성함에 따라 상층의 베타카로틴 함량이 감소한 것으로 볼 수 있다. 반응 2일 후 베타카로틴 함량이 소폭 증가한 것은 반응 중 소량의 이소프로필 에테르가 (끓는점: 68.27°C) 증발함에 따라 함량이 증가한 것으로 볼 수 있다.

시험예 2. 나노 텍스트린-베타카로틴 입자의 형태 변화

[0043] 상기 실시예 1에서 제조한 나노 텍스트린-베타카로틴 입자의 결정성, 입자 크기, 입자 형태 등을 측정하였다.

투과전자현미경(Philips Tecnai 12, Netherlands)을 이용하여 텍스트린-베타카로틴 복합체의 형태 변화를 관찰하였다. 상기 복합체에 우라닐 아세테이트로 염색한 후 관찰하였다. 도 4에서 나타난 바와 같이 텍스트린-베타카로틴 복합체는 50 ~ 300 nm의 다각형 형태의 나노 수준의 입자이다.

[0044] 시험예 3. 나노 수준의 입자 크기 및 분포 관찰

[0045] 입자 분석기(Dynapro Titan, Wyatt Technology, SantaBarbara, CA)를 이용하여 상기 실시예 1에서 제조한 텍스트린-베타카로틴 입자의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 도 5에서 나타난 것과 같이, 나노 수준의 전분 입자는 80% 정도의 입자가 100 ~ 300 nm 크기를 이루었으며 20% 정도가 마이크로 수준의 평균 입자경을 갖는 입자였다. 이러한 결과는 대략 80% 입자가 나노 수준의 입자이나, 20% 입자들이 서로 뭉쳐서 마이크로 크기의 덩어리를 이룬 것으로 볼 수 있다. 따라서 본 실시예 에서는 입자의 크기가 대부분 나노 수준인 텍스트린-베타카로틴 복합체 입자를 제조하였다.

[0046] 시험예 4. 나노 수준의 입자 결정성

[0047] X-선 회절 분석기(MO3XHF22 MAC science CO. Japan)를 이용하여 텍스트린-베타카로틴 복합체의 결정성을 측정하였다. 40 kV, 40 mA 조건에서 1.0 ° /min 의 속도로 3° 에서 30 ° 까지 측정하였다. 도 6에 나타난 것과 같이, 텍스트린-베타카로틴 복합체의 경우, 분석결과 그래프에서 두 개의 피크를 관찰할 수 있는데, 두 피크 모두 V6-I 결정 형태의 피크이다. V6-I 형태의 결정은 아밀로오스와 지방 및 알코올 같은 물질이 나선형 복합체를 형성하였을 경우 나타나는 결정형이다. 상기 나선형 결정은 포접한 분자를 중심으로 꼬이는데, 6개의 글루코스 단위가 소모되는 구조를 지니고 있고 나선형 결정 내부의 공간은 0.805 nm라고 보고되어 있다 [Rappenecker G. 외, Carbohydrate Research 89 (1981); Bul?on A. 외, Carbohydrate Polymers 4 (1984)]. 따라서, 나선형 결정 내부에 베타카로틴이 포접되어 있음을 확인 할 수 있다.

[0048] 실시예 2. 나노 전분-베타카로틴 복합체 제조

[0049] 1) 전분-베타카로틴 복합체 합성

[0050] 고아밀로오즈 옥수수 전분 1 g을 증류수 100 mL에 분산한 후 121 °C에서 20 분간 가열하여 용해시켰다. 이소프로필 에테르 50 mL에 베타카로틴 10 mg을 용해시킨 후 상기 이소프로필 에테르 용액을 전분 용액에 천천히 가하여 도 3에서와 같이 상분리가 일어나게 하였다. 그 후 전분 용액을 50 °C에서 72 시간 동안 150 rpm으로 교반하면서 반응시켰다.

[0051] 2)전분-베타카로틴 복합체의 회수

[0052] 72 시간 후, 피펫을 이용하여 상층을 제거한 후 하층의 복합체를 함유한 전분 용액만을 분리한 후 상기 용액에 알파 아밀라아제 (500 unit)를 첨가하고 50 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 이 과정에서 복합체 형성을 하지 않은 전분 사슬은 분해되고 복합체만 남게 된다. 그 후 고속 원심분리 (×20,000 g)하여 전분 복합체를 침전시키고 회수하였다.

[0053] 시험예 1. 나노 전분-베타카로틴의 입자 크기, 분포 및 결정성 관찰

[0054] 입자 분석기를 이용하여 상기 실시예 2에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 원심 분리 시행전 수용액상에 분산된 복합체는 100 ~ 200 nm 크기의 평균 입자경을 갖는 전분 입자로 분포하였다. 또한 X-선 회절 분석기를 이용하여 결정성을 측정한 결과 V6-I 형태의 결정성을 보였다.

[0055] 실시예 3. 나노 찰옥수수 텍스트린-코큐텐 복합체의 제조

[0056] 1) 텍스트린 제조

[0057] 찰옥수수 전분 1 g을 증류수 99 mL에 용해시킨 후 아세테이트 완충용액 (1M, pH 3.5, 1 mL)을 가한 후 이소아밀라아제 30,000 unit을 가하여 45 °C에서 24 시간 조건으로 가수분해 하였다. 가수분해 반응 종결 후, pH를 6.5

로 맞춘 후 끓는 물에서 10분 동안 효소를 불활성화 시킨 후 반응을 종결하였다.

2) 텍스트린-코큐텐 복합체 합성

상기의 제조된 텍스트린 3 g을 증류수 100 mL에 분산한 후 121 °C에서 20 분간 가열하여 용해시켰다. 코큐텐 100 mg을 상기 텍스트린 용액에 첨가시킨 후 150 rpm으로 교반하면서 50 °C에서 72 시간 동안 반응시켰다. 이 과정 중, 코큐텐이 텍스트린과 복합체를 형성하게 되며 수용액 속에 고르게 분포하게 된다.

3) 텍스트린-코큐텐 복합체의 회수

72 시간 반응 후, 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 하여 ($\times 20,000\text{ g}$) 침전시키고 회수하였다. 회수된 복합체의 코큐텐 함량은 약 60 ~ 80 mg으로 첨가시킨 코큐텐의 60% 이상이 텍스트린과 반응하였음을 확인하였다.

시험예 1. 텍스트린-코큐텐 입자의 크기, 분포 및 결정성 관찰

입자 분석기를 이용하여 상기 실시예 3에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 용액 상에 분산된 텍스트린-코큐텐 복합체는 60 ~ 100 nm 크기의 평균 입자경을 갖는 전분 입자로 분포하였다. 또한 X-선 회절 분석기를 이용하여 텍스트린-코큐텐 복합체의 결정성을 측정한 결과 V6-I 형태의 결정성을 보였다.

실시예 4. 나노 옥수수 텍스트린-코큐텐 복합체의 제조

1) 텍스트린 제조

고아밀로오즈 옥수수전분 25 g을 100% 에탄올 100 mL에 분산한 후 36% HCl 1 mL을 가한 후 잘 교반하였다. 혼합된 현탁액을 20 °C에서 72 시간 반응한 후 모든 산과 가수분해된 당이 제거될 때까지 50% 에탄올로 세척하였다. 그 후 아세톤으로 1회 세척한 후 40 °C에서 12 시간 동안 건조 후 분쇄 하였다.

2) 텍스트린-코큐텐 복합체 합성

제조된 텍스트린 3 g을 100 mL 증류수에 분산한 후 121 °C에서 20 분간 가열하여 용해시켰다. 코큐텐 1 g을 상기 텍스트린 용액에 첨가시킨 후 150 rpm으로 교반하면서 50 °C에서 72 시간 동안 반응시켰다. 이 과정 중, 코큐텐이 텍스트린과 복합체를 형성하여 수용액 속에 고르게 분포하게 된다.

3) 텍스트린-코큐텐 복합체의 회수

72 시간 후, 복합체를 함유한 수용액을 고속 원심분리 ($\times 20,000\text{ g}$)하여 침전시키고 회수하였다. 회수된 복합체의 코큐텐 함량은 약 80 ~ 90 mg으로 첨가시킨 코큐텐의 90% 이상이 텍스트린과 반응하였음을 확인하였다.

시험예 1. 입자의 크기 및 결정성 관찰

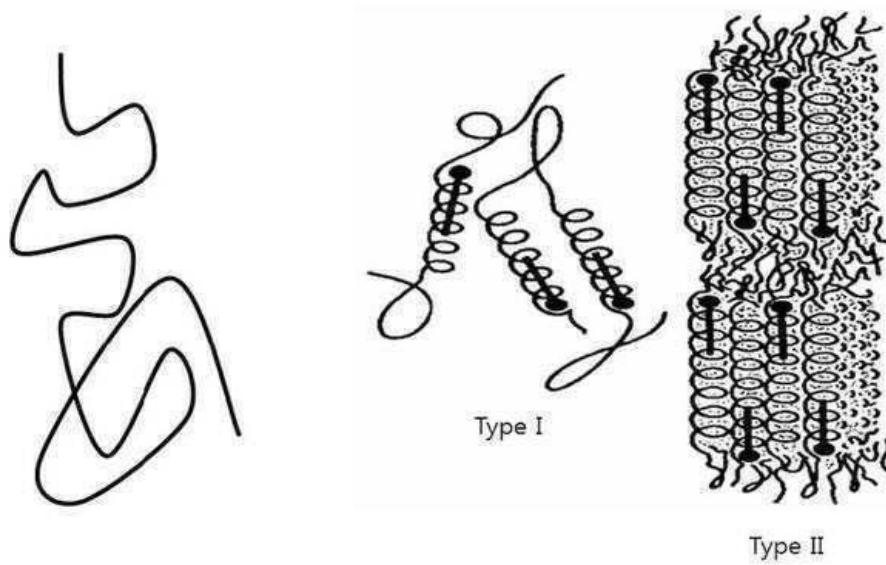
입자 분석기를 이용하여 상기 실시예 4에서 제조한 복합체의 평균 직경 및 입자 크기 분포를 측정하였다. 용액 상에 분산된 텍스트린-코큐텐 복합체는 80 ~ 200 nm 크기의 평균 입자경을 갖는 전분 입자로 분포하였다. 또한 X-선 회절 분석기를 이용하여 텍스트린-코큐텐 복합체의 결정성을 측정한 결과 V6-I 형태의 결정성을 보였다.

산업상 이용가능성

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 전분 및 전분 텍스트린을 다양한 소수성 물질의 포접물질과 복합체를 형성시킴으로서 나노 수준의 입자를 제조할 수 있다. 제조된 나노 전분입자는 포접된 소수성 물질을 수용화 시켜 다양한 제품에 활용할 수 있도록 전환시킨다. 또한 나노 입자 크기로 복합체가 형성되어 생체 흡수율을 증가시킬 수 있을 것으로 기대되고 포접물질의 안정성을 증가시킬 수 있다. 따라서 이러한 나노입자는 식품, 화장품 및 약품 산업에서 기능성 물질이나 약품의 전달 물질로서 유용하게 응용이 가능하다. 뿐만 아니라 지방대체, 코팅제, 캡슐제, 보강제 등으로 다양한 산업분야에 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

도면

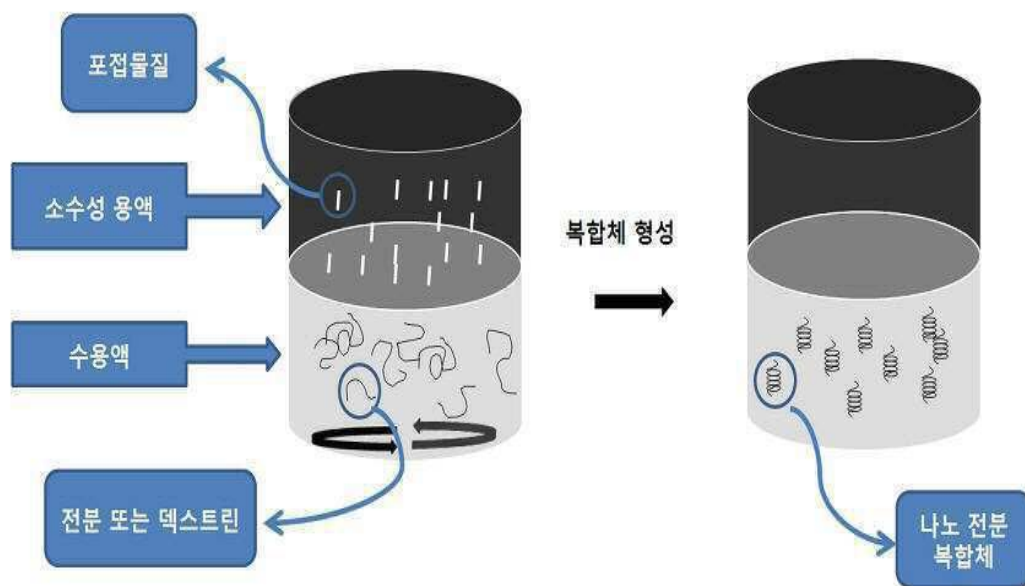
도면1



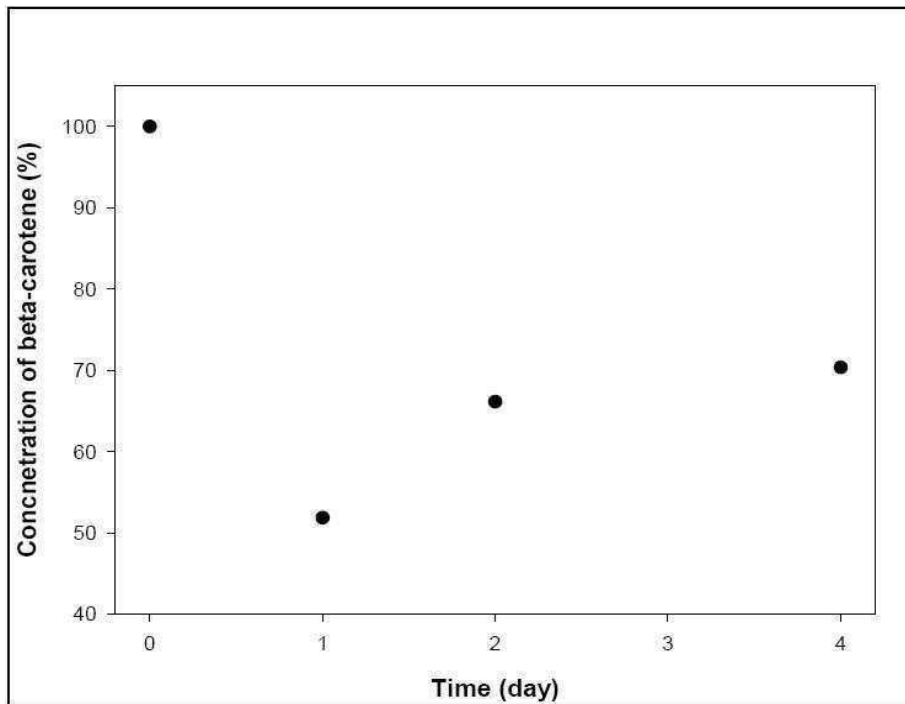
직쇄상 전분 또는 덱스트린

소수성 분자 복합체

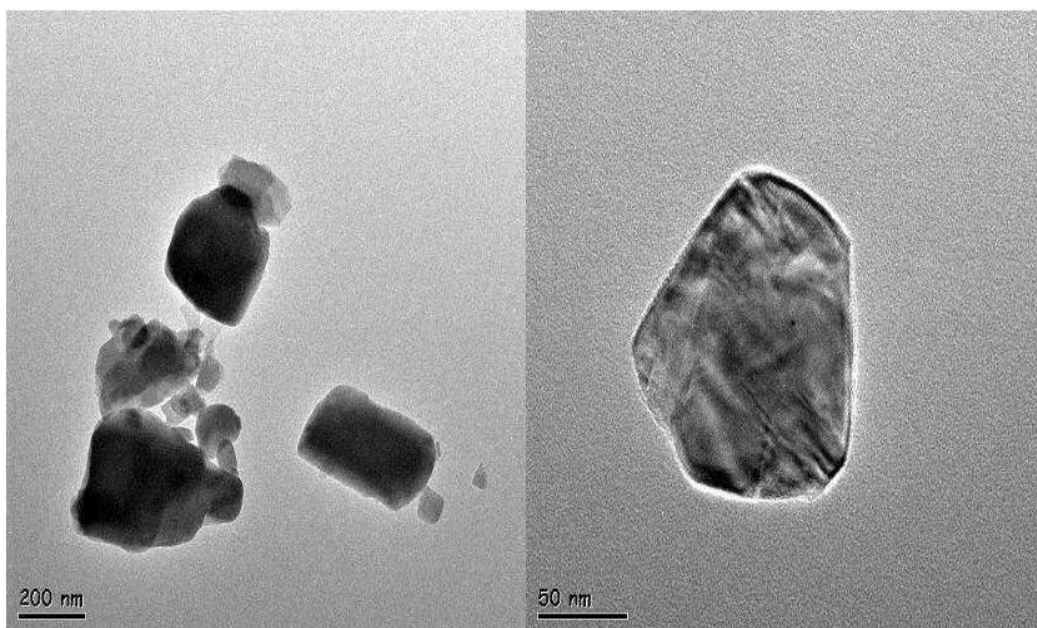
도면2



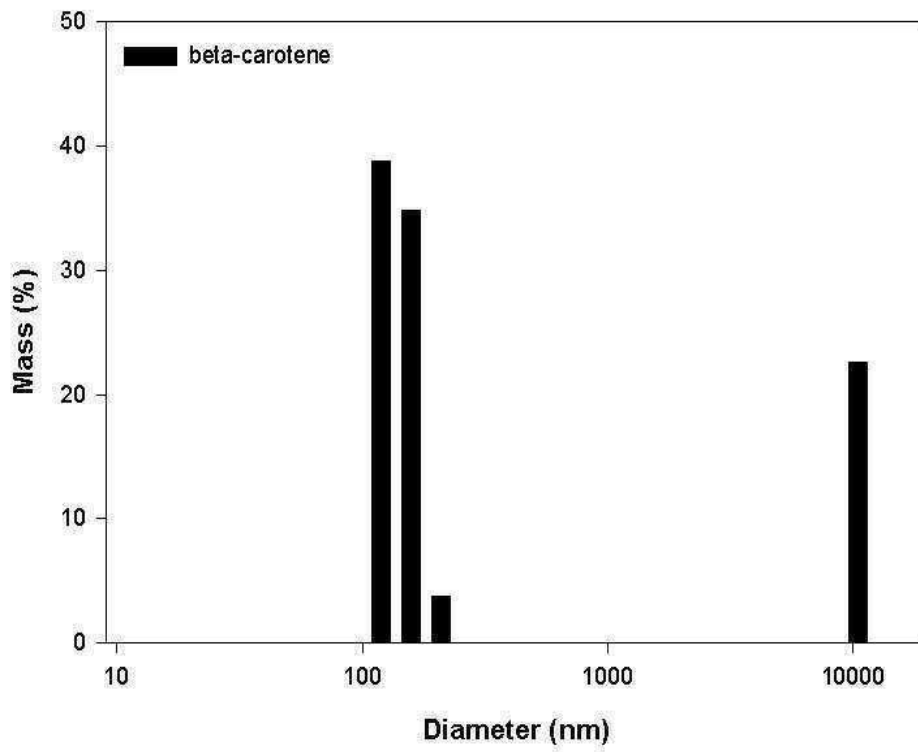
도면3



도면4



도면5



도면6

