

하이드록시프로필화 옥수수 전분의 이화학적 특성

육 철·백운화·박관화*

두산종합기술원, *서울대학교 식품공학과

Physicochemical Properties of Hydroxypropylated Corn Starches

Cheol Yook, Un-Hua Pek and Kwan-Hwa Park*

Doosan Technical Center

*Department of Food Science and Technology, Seoul National University

Abstract

Hydroxypropylated starches were prepared by reaction of corn starch with propylene oxide and their physicochemical properties were compared with those of the native starch. Swelling power, solubility and water binding capacity increased with the increase of hydroxypropylation. The hydroxypropylation of corn starch significantly reduced the extent of digestion and iodine absorption. Starch molecules larger than 1.34×10^7 decreased whereas molecules ranging from $1.34 \times 10^7 \sim 1.18 \times 10^5$ increased by hydroxypropylation. Granule size increased by hydroxypropylation but this did not significantly affect the granule surface appearance by SEM. The hydroxypropylation improved the solubility and water binding capacity of corn starch.

Key words : hydroxypropylated corn starch, hydroxypropylation

서 론

전분을 변성시키면 전분이 새로운 성질을 갖게될 뿐만 아니라 전분이 원래 갖고있는 불리한 성질을 개선할 수 있는데 예를 들면, 분해전분을 만들면 전분의 점도를 감소시켜 농도가 높은 호화액을 만들 수 있고 분자사슬을 가교시킨 가교전분은 전분 입자내에 견고한 고분자 network이 형성되어 내shearing, 내열성, 내산성 등의 성질을 갖게된다. 그리고 전분사슬에 인산기, 초산기, hydroxyalkyl기 등이 붙은 starch ester 또는 ether 등은 전분의 hydroxyl number를 감소시켜 분자들의 재결합을 억제하여 노화를 억제하고 호화온도를 낮추는 특징을 갖고 있다. 특히, 하이드록시프로필화 전분은 acetyl 전분이나 hydroxyethyl 전분보다 호화온도를 낮추는 효과와 호화액의 안정화 효과가 크며 특히 냉동, 해동에 대한 안정성과 호화액의 투명도가 다같이 높아지고 film 형성능이 좋아 식품, 제지, 방직에 사용되고 있다⁽¹⁻⁵⁾.

옥수수 전분은 감자, 타피오카전분, 찰옥수수 전분에 비하여 호화온도가 높고, 노화속도가 빠르며, 호화액이 탁하며, 조직이 끊어지는 단점이 있어 성질을 개선시키고자 많은 연구가 되어왔는데, Wootton 및 Manatsathit⁽⁶⁾은 옥수수 전분을 hydroxypropylation 시켰을 때 치환

도가 증가함에 따라 호화온도 및 호화 엔탈피가 낮아졌으며 물결합력과 팽윤력이 증가하였다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 옥수수 전분을 propylene oxide와 반응시켜 치환도가 다른 하이드록시프로필화 옥수수 전분을 만들어 hydroxypropylation 과정 중 일어나는 이화학적 성질 변화를 살펴보고 옥수수 전분, 감자 전분, 타피오카 전분, 찰옥수수 전분 등 천연전분들의 성질과 비교하였다.

재료 및 방법

하이드록시프로필화 옥수수 전분의 제조

옥수수 전분, 타피오카 전분, 찰옥수수 전분은 두산곡산(주)으로부터 제공받았으며, 감자 전분은 Junsei Chemical Co.(일본, 동경) 제품을 사용하였다. 하이드록시프로필화 옥수수 전분은 Wootton 및 Manatsathit의 방법⁽⁶⁾을 이용하여 제조하였다. 즉, 마개가 달린 1l 플라스틱통에 옥수수 전분 300g과 물 426 ml 넣고 현탁시켜 수조에 넣고 40°C로 유지시킨 후, Na₂SO₄ 45g을 천천히 용해시킨 다음 1N NaOH를 이용하여 전분 현탁액의 pH를 11.5로 맞추었다. Propylene oxide를 전분에 대하여 0~10% 첨가한 후 마개를 닫아 밀폐시킨 후 40°C로 유지되는 shaking water bath에서 40시간 반응시켰다. 그 후 1N HCl로 pH를 5.0으로 맞춘 후 suction으로 탈수하여 전분 cake를 만든 후 다시 1l 물에 현탁시켰다. 이 과정을 3회 반복, 전분을 충분히 세척하여

Corresponding author : Cheol Yook, Doosan Technical Center, 582 Yeongdeungpo-dong, Yeongdeungpo-gu, Seoul 150-020, Korea

탈수시킨 후 40°C에서 열풍건조기로 건조시킨 후 분쇄하여 100 mesh를 통과시켰다.

화학적 방법에 의한 hydroxypropyl기 정량

Johnson의 방법⁽⁸⁾에 따라 ninhydrin으로 발색시켜 spectrophotometer를 이용 590 nm에서 흡광도를 측정했다. 표준곡선은 propylene glycol을 표준용액으로 하여 작성하여 factor 0.7763을 곱하여 hydroxypropyl group으로 환산하였으며 치환도(DS : degree of substitution)는 다음식으로 계산하였다.

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

NMR 방법에 의한 hydroxypropyl기 정량

Varian EM-360A NMR spectrometer(USA)를 이용하여 Stahl 및 McNaught의 방법⁽⁹⁾에 의해 측정하였다. 시료의 전처리는 전분 12g을 25 ml volumetric flask에 넣고 10% HCl 10 ml를 가한 후 끓는 수조에서 30분간 가열하였다. 냉각시킨 후 internal standard로서 2.5 ml의 10% acetic acid(v/v)를 가하고 증류수를 가하여 25 ml로 정용한 후 측정하였다.

일반성분 분석

수분, 조지방, 조단백, 회분함량은 AOAC 표준시험 방법에 준하여 분석하였고 전분의 pH는 5%(v/v) slurry 상태로 만들어 측정하였다.

X-선 회절도 분석

X-선 회절도는 X-선 회절기(Rigaku사, 일본)를 이용하여 target, Co-K α ; filter, Ni; 30 kV; 15 mA; full scale range, 1000 cps. 조건에서 회절각도 40~5도까지 회절시켜 사용하였다.

전분의 상대적인 결정화도는 Komiya 등⁽¹⁰⁾의 방법에 따라 측정하였다.

물결합 능력의 측정

전분의 물결합 능력은 Medcalf와 Gilles의 방법⁽¹¹⁾으로 측정하였다. 전분 시료 2g에 증류수 40 ml를 가하고 실온에서 1시간 동안 잘 저어준 다음 3000 rpm의 속도로 20분간 원심분리한 후 1분간 거꾸로 세워 상등액을 제거하고 증가된 수분함량과 시료전분의 중량비로부터 물결합 능력을 구하였다.

Blue value의 측정

Gilbert와 Spragg 방법⁽¹²⁾에 준하여 측정하였으며 680 nm에서의 흡광도로부터 산출하였다.

용해도 및 팽윤력 측정

전분의 용해도와 팽윤력은 Schoch의 방법⁽¹³⁾을 개량하여 전분 1g과 물 50 ml를 원심분리관에 담아 잘 분산시킨 다음 70 및 80°C의 온도에서 1시간 가열한 후 4500 rpm에서 30분간 원심분리하여 측정하였다.

요오드 흡착 특성의 분석

전분 100 mg에 에탄올 1 ml와 물 10 ml를 넣고 현탁시킨 후 10% NaOH 2 ml를 넣어 냉장고에서 일야 방치시켜 완전 팽윤 호화시켰다. 여기에 증류수 약 50 ml를 붓고 1 N HCl로 중화시킨 후 전체 부피를 100 ml로 맞추었다. 이 액 5 ml에 요오드액(I₂ 0.2g + KI 2g/100 ml) 5 ml를 가한 후 500 ml로 정용하여 500~700 nm에서 흡광도를 측정하였다. Blank는 요오드액 5 ml를 500 ml로 희석하여 사용하였다.

α -Amylase에 의한 전분의 소화도 측정

Wootton 및 Chaundhry의 방법⁽¹⁴⁾에 준하여 다음과 같이 측정하였다. 전분 500 mg(db)에 증류수 80 ml를 가하여 현탁시킨 후 30분간 끓는 수조에서 가열한 후 상온으로 냉각하여 100 ml로 하여 호화용액을 제조하였다. 8 ml 호화용액 또는 8 ml 생전분용액(500 mg/100 ml 현탁액)을 37°C로 예열한 후 α -amylase 용액(unit; 340 MWU) 1 ml를 가하고 37°C shaking water bath에서 60분간 반응시켰다. 이 반응액 2 ml를 채취하여 dinitrosalicylic acid 방법⁽¹⁵⁾으로 maltose를 표준물질로 하여 환원당을 정량하였다. 가수분해 정도는 전분에 대한 맥아당의 비로 표시하였다.

전분의 분자량 분포의 측정

전분시료 0.5% 100 ml 현탁액을 만들어 끓는 수조에서 90°C까지 가열한 후 50°C로 냉각한 후 10% NaOH 2.5 ml를 가하여 완전히 호화시켰다. 이 호화액 100 μ l를 HPLC(Hitachi 655A, Japan)에 Injection하고 (Column : Sodex Ionpak S-806, S-804, S-802, S-800P, Solvent : distilled water, Flow rate : 1 ml/min, Column Temp. : 60°C)의 조건으로 측정하였다.

표준곡선은 pullulan(Showa Denko : Japan)을 표준물질로 사용하여 작성하였다. 표준물질 pullulan의 HPLC chromatogram으로부터 각 물질의 분자량과 chromatogram에서 얻어진 주 peak의 머무름시간 간에는 다음과 같은 직선적인 결과가 얻어졌다.

$$\text{Log}(\text{molecular weight}) = -0.17376 \times \text{retention time} + 11.4452 \quad (r = -0.99956)$$

전분 입도크기 분포의 측정

Laser Diffraction Particle Analyzer(Shimadzu, Japan)를 이용하여 전분 약 1g을 증류수에 분산시켜 1분간 초음파로 처리한 후 측정하였다.

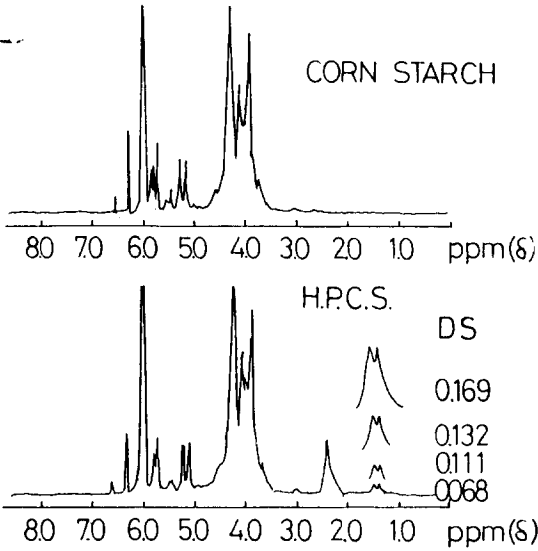


Fig. 1. NMR spectrum of corn starch and hydroxypropylated corn starches

결과 및 고찰

옥수수 전분의 하이드록시프로필화

옥수수 전분과 하이드록시프로필화 옥수수 전분을 NMR을 이용하여 scanning한 결과 1.0~1.5 ppm 사이의 peak가 hydroxypropyl group을 나타내고 있으며 2.0~2.5 ppm 사이의 peak는 internal standard인 acetic acid의 methyl group을 나타내고 있다(Fig. 1).

제조한 하이드록시프로필화 옥수수 전분(HPCS)의 hydroxypropyl기를 정량한 결과는 Table 1과 같이 propylene oxide 첨가량에 따라 치환기는 증가하였으며 화학적정량 방법과 NMR에 의한 정량 방법간에도 큰 차이는 없었다.

전분의 이화학적 특성

시료 전분의 이화학적 특성은 Table 2와 같다. 일반 성분에 있어서 hydroxypropylation에 의하여 조단백은 약간 감소하였고 회분은 증가하였다.

Blue value는 치환도가 증가할 수록 감소하였는데 이것은 hydroxypropyl기에 의하여 전분의 구조변형이 일어나 요오드와의 친화력이 떨어진 것으로 생각된다. 이는 밀 전분을 hydroxypropylation 시켰을 때 역시 치환도가 증가할 수록 blue value가 감소함을 보고한 Wootton 및 Chaundhry⁽¹⁶⁾의 결과와 경향이 일치하고 있다.

천연전분들에 있어서 감자 전분의 blue value가 가장 높은 것으로 나타났는데 이는 아밀로오스 함량이 많다고 보다는 지방함량이 적어 amylose-lipid complex를 적게 이루고 있어 상대적으로 요오드와의 결합력이 높아진 것으로 생각되며 아밀로오스 함량이 거의 없는 찰옥수수

Table 1. Determination of hydroxypropyl group(HP) in hydroxypropylated corn starches

Propylene Oxide per starch (%)	Chemical method		NMR method	
	HP (%)	Degree of substitution	HP (%)	Degree of substitution
0	0.00	0.000	0.00	0.000
2	1.11	0.031	0.00	0.000
4	2.37	0.068	2.39	0.068
6	3.30	0.095	3.82	0.111
8	4.11	0.120	4.50	0.132
10	5.00	0.147	5.69	0.169

전분은 blue value가 가장 낮았다.

물결합 능력(Table 2)은 옥수수 전분의 경우 103.5%였는데 hydroxypropylation에 의하여 DS 0.068까지는 99%로 감소하다가 그 이상에서는 증가하여 DS 0.120 이상에서는 감자 전분 보다도 높아졌으며 DS 0.147에서는 176%로 증가하였다. 이러한 결과는 옥수수 전분을 hydroxypropylation시켜 치환도 0~0.27까지 시켜 물결합 능력을 측정한 결과 DS 0.07까지는 감소하다가 그 이상에서는 DS 0.27까지 계속 증가한다고 보고한 Wootton 및 Manatsathit⁽⁶⁾의 보고와 같았다. Wootton 및 Manatsathit⁽⁶⁾는 hydroxypropylation에 의하여 초기에 물결합 능력이 감소하는 것은 치환기에 의하여 물결합 위치가 blocking된 결과이며 치환이 어느 이상되면 granule의 팽윤이 잘되기 때문에 물결합 능력이 다시 증가하기 시작한다고 하였다 천연전분 중에서는 분자내에 친수성기인 인을 함유한 감기¹⁷⁾의 물결합 능력이 가장 높게 나타났으며 찰옥수수 전분, 타피오카 전분, 옥수수 전분 순이었다.

용해도는 옥수수 전분의 경우 70, 80°C에서 각각 5.33%, 7.75%로 매우 낮았으나 치환도가 증가함에 따라 증가하여 DS 0.120에서는 18%, 23%로 증가하여 감자 전분의 10% 보다도 높았다(Table 3). 팽윤력 역시 옥수수 전분은 70°C, 80°C에서 8% 정도로 낮았으나 치환도가 증가함에 따라 DS 0.120에서 30% 정도로 높아졌다. Wootton 및 Manatsathit⁽⁶⁾은 상온에서 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 팽윤력을 측정한 결과 DS 0.12에서 본래의 1.5배, DS 0.18에서 2.5배 그리고 DS 0.27에서는 4.3배로 증가함을 보고하였다. Hydroxypropylation에 의하여 용해도와 팽윤력이 증가하는 이유는 hydroxypropyl기에 의하여 수소결합이 저해받아 분자내 결합이 약해지고 친수성기인 hydroxypropyl기가 결합되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 천연전분 중 옥수수 전분의 용해도와 팽윤력이 낮고 감자 전분이 높은 것은 옥수수 전분의 경우 amylose-lipid complex가 많이 존재하는 한편, 감자 전분은 lipid 함량이 적고 분자내 phosphate group⁽¹⁸⁾이 존재하여 이로인한 전기적 반발력으로 전분의 분자결합력(bonding force)이 약하기 때문이다.

Table 2. Physicochemical properties of hydroxypropylated corn starch and other starches

	Corn						Potato	Tapioca	Waxy corn
	Degree of substitution								
	0.000	0.031	0.068	0.095	0.120	0.147			
Moisture content(%)	10.6	10.8	10.2	10.0	12.6	10.6	16.2	13.1	12.2
Crude protein(%)	0.40	0.29	0.27	0.27	0.25	0.25	0.05	0.13	0.30
Ash(%)	0.09	0.22	0.20	0.15	0.31	—	0.27	0.25	0.05
pH(5% concentration)	3.91	6.30	6.00	6.18	6.20	6.30	5.95	4.70	4.02
Blue value	0.462	0.383	0.376	0.355	0.331	0.288	0.577	0.438	0.087
Water binding caoacity(%)	103.5	103.5	99.0	113.0	148.0	176.0	142.9	114.7	122.7
X-ray type	A	A	A	A	A	A	B	C	A
Relative Crystallinity(%)	36.4	35.3	32.1	30.9	29.7	27.5	30.0	35.1	35.7

Table 3. Solubility and swelling power of hydroxypropylated corn starch and other starches

Starch	Solubility(%)		Swelling Power	
	70°C	80°C	70°C	80°C
Corn DS 0.000	5.33	7.75	7.88	8.80
DS 0.031	8.08	14.41	9.92	16.69
DS 0.068	10.44	20.11	14.21	26.41
DS 0.095	15.71	21.75	22.77	31.55
DS 0.120	18.49	23.01	28.70	32.84
Potato	10.07	10.70	32.23	40.66
Waxy corn	3.65	5.20	16.52	25.35

X-선 회절도

시료 전분들의 X-선 회절도는 Fig. 2, 3에서와 같다. 각 회절도를 Zobel의 방법⁽¹⁹⁾에 따라 분류한 결과 옥수수 전분은 2θ가 15.3, 17.2~18.0, 23.0~23.3되는 곳에서 나타나 전형적인 A형으로 나타났다(Fig. 2). 옥수수 전분을 hydroxypropylation시켰을 때 회절도의 형태는 큰 변화없이 A형을 그대로 유지하였으나 hydroxypropylation에 의하여 2θ=16.3°와 26° 부근에서 새로운 peak가 생겨 분자형태에 변화가 있음을 시사하고 있다. El-Hinnawy 등⁽²⁰⁾은 옥수수 전분과 감자 전분을 ethylene oxide와 반응시켜 DS 0.18까지 치환시켜 X-ray 분석기로 2θ=5~15.5°까지 회절시킨 결과 치환에 의하여 d-spacing에는 큰 변화가 없었으나 intensity에 변화가 있었고 unit cell volume이 4.3% 증가하였다고 보고하였다.

Komiya 등⁽¹⁰⁾의 방법에 따라 측정된 상대적 결정화도는 Table 2에서와 같다. 옥수수 전분은 36.4%로 나타났다는데 hydroxypropylation에 의하여 치환도가 증가함에 따라 결정화도가 감소하여 DS 0.120에서는 30% 이하로 감소하였으며 감자 전분과 비슷하였다.

천연전분 중에서는 감자 전분과 결정화도가 30%로 가장 낮았고 옥수수 전분의 결정화도가 36.4%로 가장 높았다.

Hoover 등⁽²¹⁾은 legume 전분에 acetylation시켜 X-선

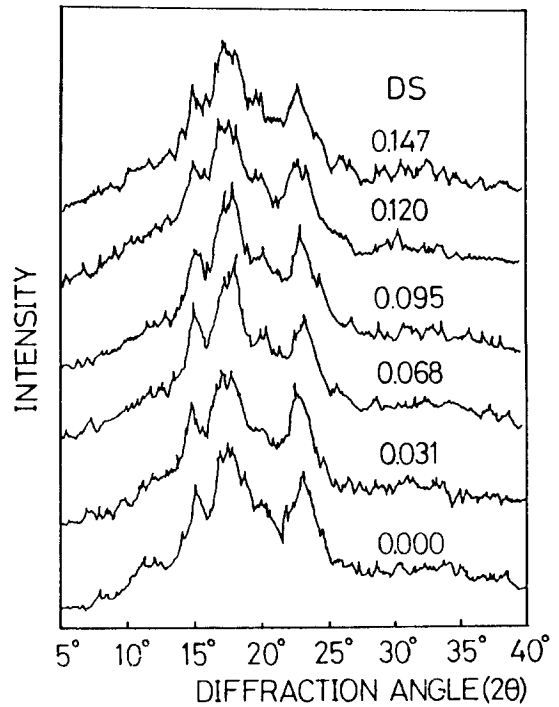


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hydroxypropylated corn starches

회절도를 측정해본 결과 회절도에 변함이 없음을 발견하고 acetylation이 무정형 부분에만 일어나는 것으로 보고한 반면 본 실험에서는 hydroxypropylation에 의해 결정성 영역이 줄어들었는데 이는 hydroxypropyl기가 acetyl기에 비해 분자가 크기 때문에 결정성 부분에까지 영향을 주었거나 옥수수 전분과 legume 전분과의 구조적 특성 차이에서 올 수 있는 것으로 생각된다.

전분의 요오드 흡착곡선

시료 전분의 요오드 흡착곡선은 Fig. 4와 같다. 옥수수

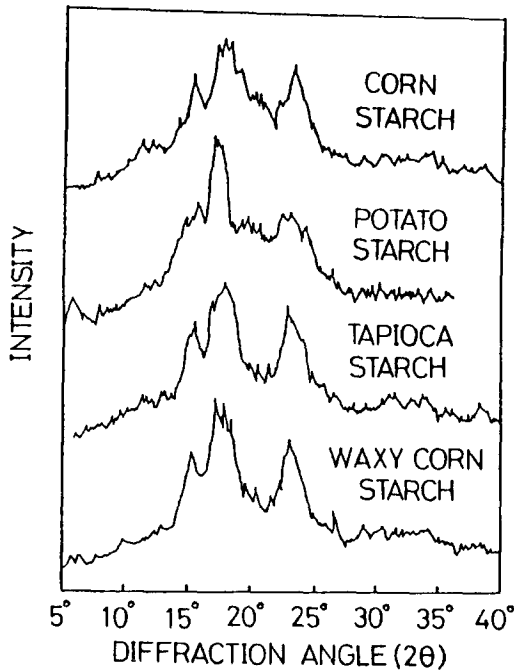


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of various starches

전분의 경우 파장이 600 nm 부근에서 최대를 이루고 있으며, 파장이 이보다 증가 또는 감소함에 따라 흡착 강도가 감소하는 것으로 나타났다. 옥수수 전분을 hydroxypropylation 시켰을 때 치환도가 증가함에 따라 흡착 형태에는 변화가 없었으나 흡착강도는 낮아졌다. El-Hinawy 등⁽²²⁾은 전분의 요오드 흡착은 helical amylose의 평균길이와 결정성 정도에 영향을 받는다고 보고하였고 hydroxyethyl 전분의 경우 helical conformation이 치환기에 의하여 방해받고 일부 helice가 접혀서 요오드 흡착강도가 감소한다고 보고하였다.

α-amylase에 의한 전분의 소화도

시료 전분의 α-amylase에 의한 분해강도는 Table 4에 나타난 바와 같다. 소화시킨 전분의 경우 옥수수 전분은 38.7%가 분해되었는데 hydroxypropylation에 의하여 치환도가 증가할 수록 전분의 분해 정도는 감소하여 DS 0.147에서는 22.7%로 낮아졌다. 천연전분은 타피오카 전분, 감자 전분, 그리고 찰옥수수 전분이 분해 정도가 41~43%로 거의 비슷하였고 옥수수 전분보다는 약간 높았다.

생전분의 경우 옥수수 전분은 소화율이 7.87%이었는데 hydroxypropylation 시킴에 따라 DS 0.068까지는 분해가 떨어졌으나 그 이상에서는 분해 정도가 증가하여 DS 0.120에서는 DS 0.000인 전분과 비슷하였고 DS 0.147에서는 12.9%로 소화율이 높아졌다.

Wootton과 Chaundhry⁽¹⁶⁾는 밀 전분을 hydroxypropyl-

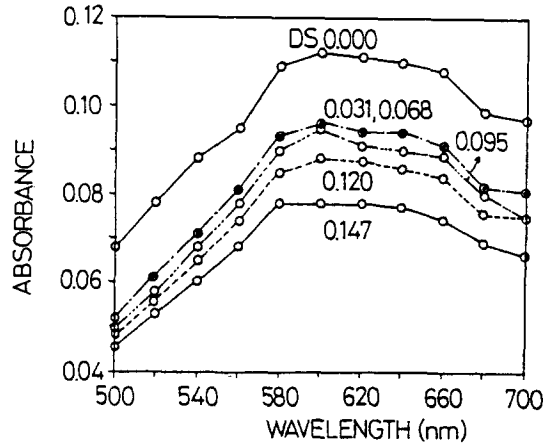


Fig. 4. Iodine absorption spectrum of hydroxypropylated corn starches

Table 4. Digestibility of hydroxypropylated corn starch and other starches by α-amylase

Starch	DS	Digestibility(%)	
		Raw	Gelatinized
Corn	DS 0.000	7.87	38.7
	DS 0.031	3.56	38.3
	DS 0.068	1.83	33.8
	DS 0.095	2.75	30.0
	DS 0.120	7.27	26.2
	DS 0.147	12.90	22.7
Potato		1.19	42.2
Tapioca		5.07	43.3
Waxy corn		9.42	41.5

ation시켜 DS 0.00~0.17까지 치환시킨 전분을 소화시킨 상태와 granule 상태로 하여 α-amylase를 작용시키고 소화도를 비교해 본 결과 DS 0.17일 때 소화된 경우 90.7%에서 55%로 감소하였으나 생전분에서는 25.2%에서 60.7%로 증가되었음을 확인하였다. 생전분이 오히려 소화시킨 전분보다 분해정도가 더 높게 나타난 것은 소화시킨 전분의 경우 일부 노화가 일어났기 때문으로 설명하고 있다. 감자 전분의 경우에도 MS(molar substitution) 0.02~0.45로 치환하였을 때 치환도에 따라 소화 전분의 pancreatin digestibility가 크게 감소됨이 보고된 바 있다⁽²³⁾.

전분을 소화시켰을 때 치환도가 증가함에 따라 분해가 감소하는 이유로는 치환기에 의한 steric hindrance에 의해 enzyme 공격이 저해받기 때문이며 생전분의 경우에 분해 정도가 커지는 것은 hydroxypropylation 반응에 의하여 전분입자가 느슨해져 효소의 공격이 쉬어지기 때문이라고 보고되어 있다^(16,23-25). 본 연구에서는 X-선 회절도를 측정해본 결과 치환도가 증가함에 따라 상대적 결정화도가 감소하였음을 확인하였는데 granule 상태의

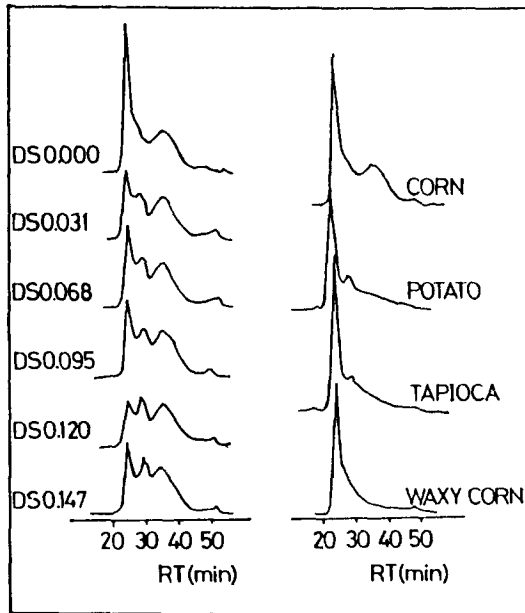


Fig. 5. Molecular weight distribution of hydroxypropylated corn starches

구조가 느슨해져 효소의 공격이 쉬워진 것으로 생각된다. 생전분에서 낮은 치환도일 때에는 소화율이 감소되었는데 이는 치환기의 효소반응 저해작용이 구조적으로 느슨해지는 효과보다 크기 때문이라고 생각되며 치환도가 높은 경우에는 구조의 변화가 심하여 치환기의 저해작용보다 크기 때문으로 생각된다.

천연전분은 찹옥수수 전분 > 옥수수 전분 > 타피오카 전분 > 감자 전분의 순으로 분해가 잘되어 지상전분인 옥수수 전분과 찹 옥수수 전분이 지하 전분인 감자 전분과 타피오카 전분보다 분해가 잘되는 것으로 나타났다.

전분의 분자량 및 입자 크기

시료 전분의 HPLC chromatogram은 Fig. 5에서와 같다. 옥수수 전분의 경우 24분과 35분경에 2개의 peak를 나타냈는데 hydroxypropylation시킴에 따라 peak가 3개로 늘어났는데, 첫번째 peak는 retention time은 변화가 없었으나 크기가 줄어들었고 retention time 28~29분경에는 새로운 peak가 나타났으며 retention time 35분경에 나타난 peak는 크기에 큰 변화가 없었다. 분자량 분포를 계산한 결과 hydroxypropylation에 의하여 첫번째 peak인 1.34×10^7 이상의 분자량은 감소하였고 중간크기의 새로운 peak에 해당되는 $1.34 \times 10^7 \sim 1.03 \times 10^6$ 의 분자량은 늘어났으며 이로 인해 1.03×10^6 이하의 분자량은 상대적으로 분포비율이 증가하였다(Table 5). 즉 hydroxypropylation에 의하여 큰 분자량은 감소하고 중간크기의 분자량($1.34 \times 10^7 \sim 1.18 \times 10^5$)이 증가함을 알 수 있었다.

Table 5. Percent distribution of molecular weight of hydroxypropylated corn starch and other starches

Starch	MW range($\times 10^5$)				
	>134	10.3~134	1.18~10.3	0.114~1.18	<0.114
Corn DS 0.000	39.0	20.3	21.6	14.3	4.7
DS 0.031	25.8	23.4	25.5	16.2	9.1
DS 0.068	25.4	24.1	24.5	14.1	11.8
DS 0.095	27.1	25.9	27.0	15.5	4.5
DS 0.120	19.3	26.8	29.0	17.9	6.9
DS 0.147	25.3	27.9	27.9	14.0	5.0
Potato	43.6	26.1	17.1	10.2	2.9
Tapioca	52.6	23.1	13.0	6.5	4.8
Waxy corn	57.7	21.2	8.6	6.6	5.9

Table 6. Percent distribution of granule size of hydroxypropylated corn starches and other starches

Diameter (μm)	Corn			Potato	Tapioca	Waxy corn
	Degree of substitution					
	0.000	0.095	0.147			
<10	24.5	22.1	20.5	7.2	23.9	24.5
10~20	57.6	55.1	47.6	9.9	58.0	59.2
20~30	16.7	20.9	28.5	18.3	16.9	15.3
30~40	1.2	1.9	3.4	17.0	1.2	0.9
>40	0	0	0	47.6	0	0
Mean	13.9	14.7	16.0	38.4	14.0	13.8

천연전분의 경우 찹옥수수 전분의 주 peak가 한 개로 나타나 아밀로펙틴만으로 되어 있음을 뒷받침 해주고 있으며 감자 전분, 옥수수 전분, 타피오카 전분은 각각 2개의 주 peak를 나타내 각각이 아밀로펙틴과 아밀로오스인 것으로 생각된다. 천연전분에서는 모두 첫 peak의 retention time이 22~24분 정도에서 나타나 각 전분은 아밀로펙틴의 분자량이 거의 유사한 것으로 생각되나 두번째 peak는 감자 전분과 타피오카 전분이 약 28분경에 나타났고 옥수수 전분은 35분경에 나타나 각 전분의 아밀로오스 분자량간에는 차이가 있는 것으로 보인다. 감자 전분과 타피오카 전분의 아밀로오스의 DP(degree of polymerization)가 1000~6000으로 아밀로오스 분자의 사슬이 긴 반면 옥수수 전분의 아밀로오스의 DP가 200~1200으로 사슬의 길이가 짧은 것으로 알려졌다⁽¹⁷⁾. 따라서 본 실험에서 옥수수 전분의 두번째 peak의 retention time이 낮은 것은 이 때문인 것으로 생각된다.

옥수수 전분의 입자분포는 Table 6에서 볼 수 있는 바와 같이 10~20 μm 범위가 57.6%로 가장 많고 10 μm 이하가 24.5%이며 평균입경이 13.9 μm 로 나타났다. 옥수수 전분을 hydroxypropylation시켰을 때 치환도가 DS 0.147일 때에는 10~20 μm 범위가 47.6%로 줄었고 20~30 μm 범위가 16.7%에서 28.5%로 늘어나 평균입경이 16 μm 로 약간 증가하였다. Hydroxypropylation에 의하여 평균입경이 증가한 이유는 첨가된 hydroxypropyl기에

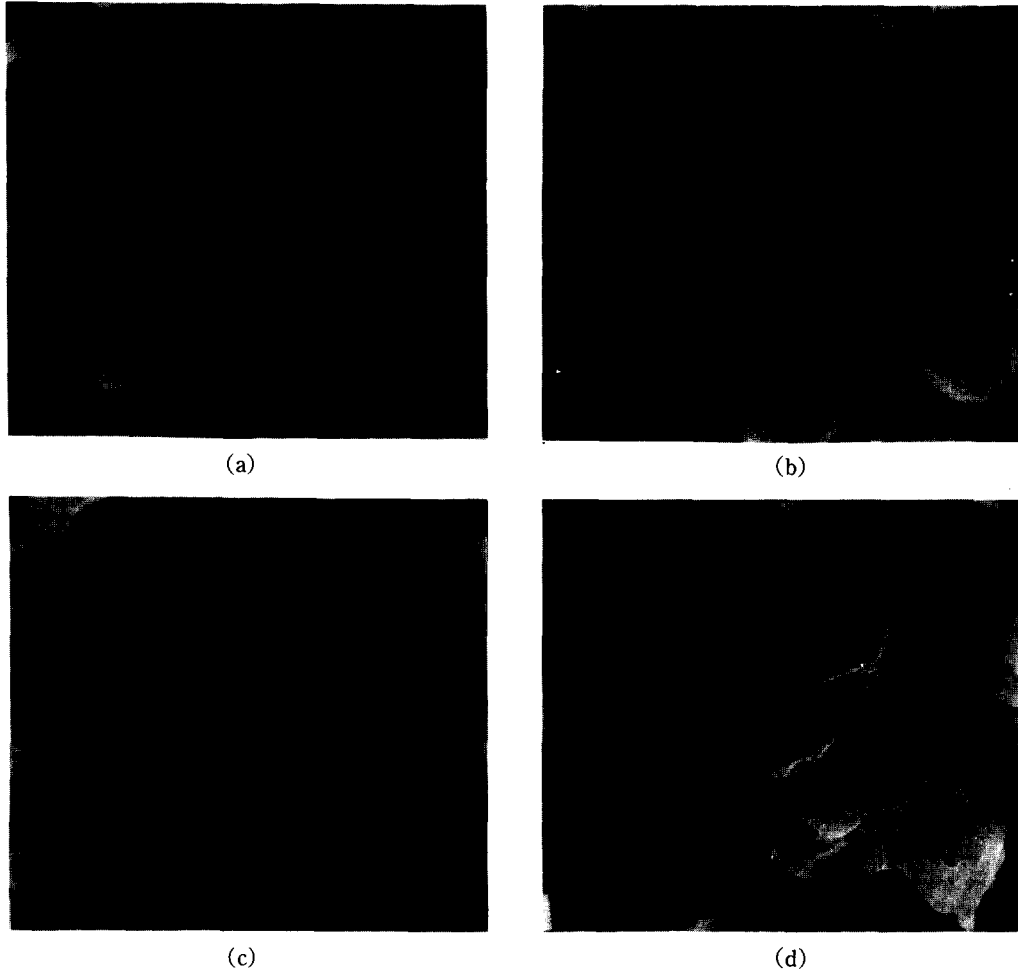


Fig. 6. SEM photomicrographs of hydroxypropylated corn starches
 A : Native, B : DS 0.000, C : DS 0.095, D : DS 0.147

의해서라기 보다는 alkali에 의하여 반응 중 팽윤된 것이 아닌가 생각된다. 천연전분들의 입자 크기는 감자 전분의 입자가 38.4 μm로 가장 크고 타피오카 전분, 찹 옥수수 전분은 각각 14.0, 13.8 μm로 옥수수 전분과 거의 같았다.

Fig. 6은 하이드록시프로필화 옥수수 전분을 주사전자 현미경으로 관찰한 모습이다. 옥수수 전분을 hydroxypropylation시켰을 때 DS 0.147될 때까지 전분 입자의 형태에는 외관상 큰 변화를 보이고 있지 않았다. Wootton과 Chaundhry⁽¹⁶⁾는 밀 전분을 hydroxypropylation시켜 DS 0.17까지 치환시켜 전자현미경으로 관찰한 결과 외관상으로 차이가 없었다고 하였는 바, 본 실험에서 얻은 옥수수 전분의 결과와 유사하였다.

요 약

옥수수 전분을 propylene oxide와 반응시켜 치환도가

0.031~0.147되는 hydroxypropyl 옥수수 전분을 제조하여 물리화학적 특성을 규명하였다. Hydroxypropylation에 의하여 팽윤력, 용해도 및 물결합 능력이 증가하고 생전분의 효소 분해력이 높아졌으며 요오드 흡착강도가 낮아졌다. 아울러 hydroxypropylation에 의하여 전분의 결정화도도 감소되었다. 한편, 옥수수 전분을 hydroxypropylation시켰을 때 분자량 1.34×10^7 이상의 큰 분자는 감소하였고 $1.34 \times 10^7 \sim 1.18 \times 10^5$ 의 전분 분자는 증가하였다. Hydroxypropylation에 의하여 옥수수 전분 입자의 형태에는 별 변화가 없었으나 입자크기는 평균입경이 13.9 μm에서 16.0 μm로 증가하였다.

문 헌

1. Flesche, G. : Chemical modification and degradation of starch. In *Starch Conversion Technology*, Van Bey-

- num, G.M.A. and Roels, J.A.(ed), Marcel Dekker, Inc., New York, p.74(1985)
2. Tuschhoff, J.V. : Hydroxypropylated starches. In *Modified Starches : Properties and Uses*, Wurzburg, O.B. (ed), CRC Press, Florida, p.94(1987)
 3. Desamarais, A.J. : Adhesive composition and process of making corrugated paperboard therewith. *U.S Patent* 3, 151, 966(1964)
 4. Barber, E.J., Earle, R.H. and Harris, G.C. : Starch ethers in paper. *U.S Patent* 3, 219, 519(1969)
 5. Barber, E.J. and Maag, C.E. : Reaction product of dialdehyde with starch ether in paper. *U.S Patent* 3, 219, 518(1965)
 6. Wootton, M. and Manatsathit, A. : The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. *Stärke*, 35, 92(1983)
 7. Wootton, M. and Manatsathit, A. : The influence of molar substitution on the gelatinization of hydroxypropyl maize starches. *Stärke*, 36, 207(1984)
 8. Johnson, D.P. : Spectrophotometer determination of the hydroxypropylation group in starch ethers. *Anal. Chem.*, 41, 859(1969)
 9. Stahl, H. and McNaught, R.P. : A rapid nuclear magnetic resonance method for determining hydroxypropyl group in modified starch. *Cereal Chem.*, 47, 345(1970)
 10. Komiya, T., Yamada, T. and Nara, S. : Crystallinity of acid treated corn starch. *Stärke*, 39, 308(1987)
 11. Medcalf, D.G. and Gilles, K.A. : Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties. *Cereal Chem.*, 42, 558(1965)
 12. Gilbert, G.A. and Spragg, S.P. : Iodometric determination of amylose. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L.(ed), Academic Press, New York, Vol.4, p.168(1964)
 13. Schoch, T.J. : Swelling power and solubility of granular starches. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L.(ed), Academic Press, New York, Vol.4, p.106(1964)
 14. Wootton, M. and Chaundhry, M.A. : Enzymic digestibility of modified starches. *Stärke*, 31, 224(1979)
 15. Miller, G.L. : Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. *Anal. Chem.*, 13, 426(1959)
 16. Wootton, M. and Chaundhry, M.A. : *In vitro* digestion of hydroxypropyl derivatives of wheat starch. I. Digestibility and action pattern using porcine pancreatic alpha-Amylose. *Stärke*, 33, 135(1981)
 17. Swinkels, J.J.M. : Comparison and properties of commercial native starches. *Stärke*, 37, 1(1985)
 18. Swinkels, J.J.M. : Sources of starch, its chemistry and physics. In *Starch Conversion Technology*, Van Beynum, G.M.A. and Roels, J.A.(ed), Marcel Dekker, Inc., New York, p.26(1985)
 19. Zobel, H.F. : X-ray analysis of starch granular starches. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R.L.(ed), Academic Press, New York, Vol.4, p.109(1964)
 20. El-Hinnawy, S.I., El-Saied, H.M., Fahmy, A., El-Shirbeeny, A.E. and El-Sahy, K.M. : Infrared and X-ray analysis of hydroxyethyl starch. *Stärke*, 34, 92(1982)
 21. Hoover, R. and Sosulski, F. : A comparative study of the effect of acetylation on starches of phaseolus vulgaris biotypes. *Stärke*, 37, 397(1985)
 22. El-Hinnawy, S.I., Fahmy, A., El-Saied, H.M., El-Shirbeeny, A.F. and El-Sahy, K.M. : Preparation and evaluation of hydroxyethyl starch. *Stärke*, 34, 65(1982)
 23. Leegwater, D.C. and Lutén, J.B. : A study on the *in vitro* digestibility of hydroxypropyl starches by pancreatin. *Stärke*, 23, 430(1971)
 24. Azemi, B.M.N.M. and Wootton, M. : Action pattern of porcine pancreatic alpha-amylase on hydroxypropyl derivatives of maize, waxy maize and high amylose maize starches. *Stärke*, 37, 50(1985)
 25. Hood, L.F. and Arneson, V.G. : *In vitro* digestibility of hydroxypropyl distarch phosphate and unmodified tapioca starch. *Cereal Chem.*, 53, 282(1976)

(1990년 12월 24일 접수)