

반응압출성형기술에 의한 전분의 화학적 변성

Chemical Modification of Starch by Reactive Extrusion Technology

김 현 석
Hyun-Seok Kim

국립안동대학교 식품생명공학과
Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University

1. 서론

전분은 셀룰로오스 다음으로 지구상에서 가장 풍부한 생물소재이며 고등식물에 있어 광합성으로 합성된 탄수화물의 주요 저장매체이다(1). 전분은 포도당을 단량체로 하는 동중중합체(homopolymer)인 직쇄상의 아밀로오스(amylose)와 고도분지상의 아밀로펙틴(amylopectin)으로 구성되어 있다(1, 2). 이들 아밀로오스와 아밀로펙틴 분자들은 서로 비공유결합을 수반한 조립을 통해 반결정 집합체(semi-crystalline aggregate)를 형성하여 과립(granule) 형태로 존재한다(1). 과립상 천연전분의 2011년 전 세계 생산량은 약 1,940만 톤으로 연평균 약 3.4%의 증가율로 천연전분 시장이 성장하고 있다(3). 국내의 경우 2011년 천연전분 생산량은 약 41만 톤이며, 연평균 약 2.1%의 증가율을 보이고 있다(3). 천연전분의 원료는 옥수수, 카사바, 밀, 감자, 쌀, 고구마 등의 순서로 곡류와 서류 작물들이 주로 사용되며, 이중 옥

표 1. 천연전분을 화학적 변성처리 하는 주요 이유

Cooking 특성을 변형하기 위해
열, 산, 및 전단력에 대한 전분 페이스트 점조성의 안정성을 향상시키기 위해
전분 페이스트의 노화와 겔화 현상을 지연시키거나 통제하기 위해
전분 페이스트의 냉·해동 안정성을 향상시키기 위해
전분 페이스트와 겔의 이수현상(syneresis)을 감소시키기 위해
전분 페이스트와 겔의 투명도와 광택도를 향상시키기 위해
접착력과 필름형성능을 향상시키기 위해

수수와 카사바를 원료로 한 천연전분들이 전체 천연전분 생산량의 약 88.1%를 차지하고 있다(3). 전분 원료의 종류와 품종에 따라 천연전분들의 물리화학적 특성 및 가공적성은 다양하지만 전 세계적으로 풍부하고, 저렴한 가격과 재생가능한 특성들 때문에 천연전분들은 증점제, 분산안정제, 겔화제, 부형제, 보습제, 결합제, 광택 및 코팅제로서 식품 및 비식품

Corresponding author: Hyun-Seok Kim
Department of Food Science and Biotechnology, Andong National University,
1375 Gyeongdong-ro, Andong-si, Gyeongsangbuk-do 760-749, Korea
TEL: +82-54-820-5846
FAX: +82-54-820-6264
E-mail: khstone@andong.ac.kr

표 2. 화학적 변성전분

분 류	변성반응	종 류 ¹⁾
치환전분	에테르화 반응	히드록시프로필화전분
	에스테르화 반응	초산전분 옥테닐호박산나트륨 전분
	인산화 반응	인산일전분
가교화전분	인산화 가교화 반응	인산이전분 인산화인산이전분
	이중에스테르에 의한 가교화 반응	아세틸아디핀산이전분
개조전분	산화반응 산가수분해	산화전분
교 차 변 성 전분	치환반응→가교화반응	히드록시프로필인산이전분
	가교화반응→치환반응	아세틸인산이전분 (히드록시프로필인산이전분) ²⁾

¹⁾식품첨가물공전에서 규정하는 변성전분

²⁾인산이전분의 형성 후 프로필렌옥시드에 의한 에테르화반응

산업들(제지, 화장품, 제약, 건축, 섬유)에서 광범위하게 사용되고 있다(1). 그럼에도 천연전분은 높은 기계적 및 열에너지를 수반하는 용해특성을 나타내며, 용해된 전분 페이스트는 높은 혼탁도, 통제가 용이하지 않은 점도특성, 열, 산 및 전단력에 대한 불안정성, 신속한 노화와 겔화 현상과 낮은 냉·해동 안정성을 나타내어 천연전분의 산업적 이용 및 활용이 제한적이다(1, 2). 이와 같은 천연전분들의 단점을 개선하고 이들의 물리적 특성을 확장시키기 위해 (표 1) 천연전분들은 그 생산량의 약 75% 정도를 우선적으로 화학적 변성반응을 통해 변성전분으로 제조하여 관련 산업에 활용하고 있다(2-4).

변성전분(modified starch)은 천연전분의 화학적, 물리적, 및 효소적 변성처리를 통해 제조된다(2). 화학적 변성전분은 알칼리 또는 산 촉매 하에서 전분 분자의 수산기(hydroxyl group)에 용적이 크거나 이온성을 보유한 반응물질들을 추가하는 치환전분들(substituted starches), 다중기능성 반응물질들과 전분 분자들 사이의 가교화 반응에 의한 가교화전분들(cross-linked starches)과 전분분자의 부분적 산화나

표 3. 변성전분의 법적 허용범위 내에서 새로운 변성전분의 개발 전략

새로운 전분원료의 탐색
육종 및 형질전환 기술에 의한 생물학적 변성전분 개발
전분과립 내의 치환기들의 분포 조절
아밀로오스와 아밀로펙틴 분자들 사이의 치환기의 분포 조절
개별 전분분자들에서 치환기들의 위치 조절
과립 및 분자 수준에서 변형을 유도할 수 있는 물리적 처리
화학적 및 생물학적 변성전분들의 물리적 처리

가수분해에 의한 개조전분(converted starches)이 있다(2, 5). 또한 이중의 화학적 변성반응을 통한 교차 변성전분들(dual-modified starches)이 있다(표 2) (2, 6). 물리적 변성전분은 열처리를 통해 전분을 호화시킨 후 건조 및 분말화한 인스턴트(instant) 또는 선호화(pregelatinized) 전분들이 있다(6). 전분당 소재들(말토덱스트린, 시클로덱스트린, 포도당시럽, 과당시럽 등)을 논외로 할 때 효소적 변성전분은 전분분해효소들을 이용한 전분입자의 부분적 가수분해로부터 제조되며 다공성 전분이 상업화되어 있다(7). 최근 물리적 및 효소적 전분변성과 관련하여 습열(heat-moisture) 및 annealing 처리들을 이용하거나(8) 당전이효소를 활용한(9) 지소화성 및 난소화성 전분 소재 개발에 대해 연구되고 있다. 이와 같이 다양한 천연전분의 변성처리법들과 변성전분들이 존재하지만 물리적 및 효소적 변성전분들에 비해 화학적 변성전분들이 식품 및 비식품 산업에서 광범위하게 사용되고 있다.

한편 식품산업에서 이용되는 화학적 변성전분들은 기존의 식품 및 새로운 형태의 식품에서 요구하는 다양한 물리적 기능성을 모두 충족하지 못하고 있다. 이를 해결하기 위해 다양한 반응물질, 반응촉매 및 반응방법을 활용한 화학적 변성전분들이 개발되고 있지만 이들의 물리적 기능성이 기존의 화학적 변성전분들을 대체할 수 있거나 차별화되기 어려운 수준이다. 또한 화학적 변성전분에 대한 반응물질의 종류, 반응물질의 사용량과 치환도(degree of substitution)에 있어 법적으로 엄격히 규제되고 있어 새롭게 개발된 화학적 변성전분들은 본질적으로 식품에 사용할 수 없다(10). 그래서 법적규제 내에서

화학적 변성전분들의 물리적 기능성의 스펙트럼을 확장하기 위한 전략이 고안되어(표 3), 이와 관련된 연구개발이 수행되고 있다(2). 새로운 변성전분 개발전략들(표 3) 중 화학적 변성전분의 물리적 처리가 현실성이 가장 높으며, 실제로도 드럼드라이어나 압출성형기에 의한 부분호화 또는 호화된 히드록시프로필화전분들이 상업화되었다. 그러나 이러한 방법은 기존의 화학적 변성전분에 비해 반응폐액 등의 폐수처리 비용은 여전히 추가적인 물리적 처리에 따른 생산원가의 상승에 따른 부담이 존재한다. 따라서 본고에서는 천연 및 합성 고분자 분야에 있어 화학반응과 물리적 처리를 동시적으로 달성할 수 있는 반응압출성형기술과 반응압출성형변성반응에 의한 변성전분들에 대해 소개하고자 한다.

2. 반응압출성형기술(reactive extrusion technology)

반응압출성형(reactive extrusion)은 압출성형기 안에서 고분자들의 압출성형공정과의 동시적인 반응(concurrent reaction)으로써 정의된다(11). 반응압출성형기술은 주로 합성고분자들의 변성반응을 위해 1980년대 개발된 이래로 빠르게 발전하여, 현재는 합성고분자, 천연고분자, 또는 천연고분자와 합성고분자 사이의 중합(polymerization), 접붙이기(grafting), 가교화(cross-linking), 가수분해(hydrolysis) 등의 화학반응을 위해 사용되고 있다(12). 반응압출성형은 압출성형기를 화학반응기로 사용하는 것으로, 0~50 MPa의 압력범위, 70~500℃의 온도범위, 다양한 반응물질 및 반응촉매 주입구 디자인, 다양한 혼합정도, 압출성형기 내의 머무름 시간의 조절 가능 등과 같은 넓은 범위의 압출성형기 운전조건을 적용할 수 있어 고분자들에 대해 다양한 화학반응이 가능하여 산업적으로 활용성이 높은 기술이다(13). 반응압출성형에 있어 압출성형기 내의 반응대상물(천연 또는 합성고분자), 반응물질과 반응촉매들이 고온의 배럴(barrel) 안에서 고속으로 회전하는 스크류에 의해 발생된 고압·고전단력에 의해 고온의 균일한 반응용융물이 형성된다. 이는 반응대상물, 반응물질과 반응촉매들 사이의 상호접촉을 증가시켜 빠른 반응속도와 균일한 반응을 달성하게 한다. 계

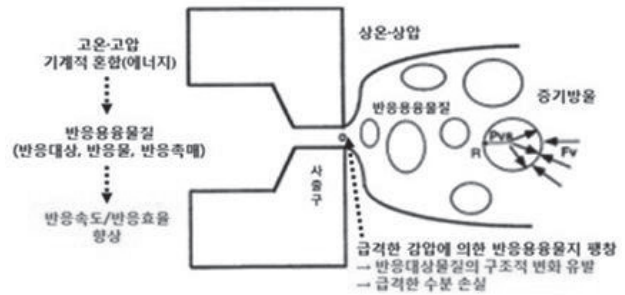


그림 1. 압출성형기 내에서 반응압출성형 기작

다가 반응용융물이 압출성형기 사출구의 오리피스(orifice)를 통해 사출되며 급격한 감압으로 반응용융물 내 용매의 급격한 팽창 및 기화로 다공성 구조의 팽화물이 형성되고 이는 고분자 반응물질의 물리적 변성을 초래하게 된다(그림 1). 따라서 반응압출성형처리는 고분자들을 화학적 및 물리적으로 동시에 변성시키는 것이 가능하며, 화학적 반응조건들과 압출성형기의 운전조건들 사이의 다양한 조합을 통해 넓은 범위의 물리적 기능성을 보유한 다양한 고분자 유도체들을 개발할 수 있는 잠재력이 높은 고분자 변성기술이다.

3. 전분의 반응압출성형

화학적 변성전분들은 전통적으로 교반이 가능한 탱크형 회분 또는 연속 반응기에서 제조된다. 전통적인 전분의 화학적 변성은 pH 8.5~12.0의 알칼리 용액(수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘 등)에 전분을 20~40% (w/v)이 되도록 분산시키고 팽윤억제제(anti-swelling agent)로 전분 투입량의 10~30% (w/w)의 염화나트륨이나 무수황산나트륨과 반응물질들을 가하여 60℃ 미만(보편적인 전분의 호화개시 온도 미만)의 온도에서 일정시간 동안 반응시켜 제조한다(5, 6). 이와 같은 반응조건들 하에서 변성전분을 제조하는 것은 변성반응 동안 전분 및 변성전분들의 용해 및 팽윤으로 인한 급격한 반응혼합물의 점도상승으로 화학반응기의 교반작용을 원활치 못하게 하고 전분과 반응촉매 및 반응물질들의 접촉을 제한하여 반응속도를 낮추기 때문이다. 그럼에도 전

표 4. 전분의 전통적 및 반응압출성형 변성반응

반응요인	전통적 변성반응	반응압출성형
전분농도	20~40%	60~80%
팽윤억제제 종류	Na ₂ SO ₄ , NaCl	-
팽윤억제제 농도	10~30%	-
반응촉매	NaOH, KOH, Ca(OH) ₂	NaOH, NaHCO ₃ , Na ₂ CO ₃
반응 pH	8.5~12	- ¹⁾
반응온도	60°C 미만	70~140°C
반응시간	3~70 h	2~10 min
반응효율	40~95%	85~98%
반응속도 ²⁾	-	최대 15배
최종산물의 세척공정	필요	반응물질 및 반응촉매에 따라 필요
최종산물의 건조공정	필요	세척유무에 따라 결정
반응폐액	발생	반응물질 및 반응촉매에 따라 발생

¹⁾ 반응혼합물의 pH를 조정하지 않음. 단지 전분과 반응촉매를 미리 혼합하여 사용함. 사용량은 반응물질과 화학반응 종류에 따라 상이함.

²⁾ 전통적 변성반응의 반응속도가 1이라 가정할 때

통적인 반응조건하에서는 전분의 상대적으로 낮은 농도와 제한된 팽윤은 반응속도와 반응효율을 낮춘다. 게다가 높은 농도의 알칼리염과 팽윤억제제의 사용은 최종산물로부터 이들을 중화 및 제거해야만 하는 추가적인 비용과 공정을 수반하게 된다. 또한 반응폐액 및 최종산물 세척수 내의 과도한 염은 환경오염의 원인이 될 수 있어 이들의 처리비용을 추가적으로 발생하게 하는 본질적인 원가상승 요인들을 보유하고 있다. Villwock과 BeMiller (14)는 변성 전분 제조 시 팽윤억제제로 사용되는 황산나트륨은 폐수처리 되었을 때 호기성 조건하에서 황산으로 전환되거나 혐기성 조건하에서 미생물들에 의해 황화수소(hydrogen sulfide)로 전환될 수 있다고 하였다.

압출성형기 운전조건들을 제외하면 반응압출성형에 의한 전분의 화학적 변성의 반응요인들은 팽윤억제제를 고려하지 않는 점을 제외하고는 전분농도, 알칼리 환경, 반응온도, 반응시간과 반응물질의 종류 및 농도와 같이 전통적인 화학적 변성반응과 유사하다(12). 그러나 전분의 반응압출성형은 전통적인 화학적 변성에 비해 전분 및 알칼리염의 사용량, 반응시간, 반응속도, 및 반응효율에 있어 큰 차이를 보인다(15). 반응압출성형은 호화된 전분과 같은 고

점도의 반고체 또는 유체에 대해 뛰어난 혼합능력과 이송능력을 보유하고 있어(특히 쌍축압출성형기를 사용할 경우) 변성반응 동안 천연전분 및 변성전분의 급격한 팽윤/호화로 인한 반응혼합물의 점도상승에 의한 작업적성과 반응효율 저하로부터 제한받지 않는다. 그래서 반응압출성형에 의한 전분의 화학적 변성반응 시 전분의 농도는 반응혼합 용융물 내에서 60~80%까지 사용이 가능하다(15). 전분은 반응압출성형 초기 단계에서 호화되기 때문에 황산나트륨과 같은 팽윤억제제를 사용할 필요가 없어 반응폐액 내의 황산염의 잔류로 인한 환경오염 문제를 유발시키지 않을 수 있다. 반응압출성형의 반응촉매와 관련하여 반응물질의 종류에 따라 다양하지만 수산화나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨 등이 사용되며, 수산화나트륨을 사용하는 경우에 있어 전통적인 화학적 변성반응에 비해 그 사용량은 적은 수준이다. 또한 반응압출성형은 보편적으로 반응혼합물이 압출성형기 내에 체류하는 2~10분 안에 전분의 화학적 변성반응이 완료되어 반응시간을 급격히 단축시킬 수 있는 장점을 나타낸다(15). 게다가 반응압출성형은 압출성형기 내에서 균일한 반응혼합물의 형성과 효율적인 혼합, 높은 농도의 전분 사용

과 높은 반응온도(전분의 종류에 따라 다르지만 전형적으로 70~140℃)로 전통적인 전분의 화학적 변성반응보다 수배 높은 반응효율과 반응속도를 나타낸다(15). 알칼리 촉매 아세틸화반응에 있어 반응압출성형 변성반응이 유사한 반응조건의 회분식 변성반응에 비해 반응속도가 최대 15배 상승한다(16). 전분의 전통적인 변성반응과 반응압출성형 변성반응의 반응요인들을 표 4에 비교·정리하였다.

한편 반응압출성형에 의한 전분의 변성반응의 화학반응기로 단축압출성형기보다 쌍축압출성형기보다 적합하다(12, 15). 쌍축압출성형기는 단축압출성형기 보다 분말소재들을 압출성형하는데 적합하며 혼합능력이 뛰어나고 배럴의 다양한 부위에 반응촉매 및 반응물질을 주입할 수 있는 주입구를 디자인하여 사용할 수 있기 때문이다. 따라서 최근까지 대부분의 반응압출성형공정은 쌍축압출성형기에 의하여 수행되어 왔다(15). 게다가 압출성형기의 사출구(다이, die)의 개폐에 따라 전형적인 반응압출성형공정과 동적반건식가열반응공정(dynamic semi-dry heating reaction)으로 분류될 수 있다. 후자의 경우 압출성형기의 사출구를 개방하기 때문에 전통적인 압출성형공정으로 분류하기 어려운 점이 있으나, 압출성형기를 화학반응기로 사용한다는 점에서는 반응압출성형의 정의에 부분적으로 부합한다. 최근 사출구가 개방된 압출성형기에 의한 동적반건식가열반응공정을 이용하여 구연산과 전분분자들 사이의 다중에스테르화(multiple esterification)를 달성한 연구가 발표되었다(17).

4. 반응압출성형의 의한 식품용 변성전분

반응압출성형공정에 의한 전분의 화학적 변성은 주로 화학공학 및 고분자공학 분야에서 생분해성 산업용 증점제, 생분해성 합성고분자, 열가소성 고분자, 산업용 호료의 개발하기 위해 전분분자에 합성고분자의 접붙이기(grafting)과 전분과 합성고분자들 사이의 공중합체 형성(co-polymerization), 높은 치환도를 보유한(식품용으로 허용된 한계치를 초과한) 변성전분의 개발 및 제조에 주로 활용되어 왔다(12, 15). 산업용 변성전분을 제조 시에는 다양

한 반응촉매와 반응물질들에 사용가능하나 식품용 변성전분을 위해서는 엄격한 법적규제 내에서 제한된 반응촉매와 반응물질들을 사용되어야하기 때문에 산업용 변성전분에 비해 식품용 변성전분의 제조에 반응압출성형기술의 적용 빈도가 낮은 실정이다. 본고에서는 반응압출성형에 의해 시도된 식품용 변성전분으로 사용가능한 사례들에 대해서 설명하였다.

4.1. 히드록시프로필화전분(hydroxypropylated starch)

히드록시프로필화전분의 제조를 위한 반응물질로 프로필렌옥시드(propylene oxide)를 주로 사용한다(5, 6). 전분과 프로필렌옥시드 사이의 에테르화반응을 위해서는 pH 11~12 범위의 알칼리 조건에서 화학반응이 수행되기 때문에 반응촉매로 강염기인 수산화나트륨을 사용하며 전분의 건조중량 대비 10% 이상의 무수황산나트륨을 팽윤억제제로 사용한다(5). 또한 프로필렌옥시드는 30℃에서 높은 휘발성을 나타내기 때문에 주로 밀봉된 반응탱크를 이용하여 히드록시프로필화 반응을 수행한다. 이와 같은 프로필렌옥시드의 높은 휘발성은 반응압출성형공정에 의한 히드록시프로필화전분의 제조에 적합하지 않다. 그럼에도 de Graaf와 Jannsen (18)은 수산화나트륨을 반응촉매로 하여 쌍축압출성형기를 이용하여 히드록시프로필화전분의 제조공정을 구축하였다. 이들은 2부분의 kneading 섹션을 보유한 스크류를 사용하였으며, 첫 번째 kneading 섹션(시료투입구에서 가장 가까운 곳)에 수분 주입구를, 두 번째 kneading 섹션(사출구에서 가까운 곳)에 프로필렌옥시드 주입구를 디자인하여 각각 수분과 프로필렌옥시드를 주입하였다. 상온에서 휘발하는 프로필렌옥시드를 주입하기 위해 가압펌프를 사용하였으며 반응촉매인 수산화나트륨은 미분의 형태로 전분과 선혼합(pre-mixing)하여 쌍축압출성형기로 공급하였다. 이와 같은 반응압출성형공정에 의해 합성된 히드록시프로필화전분의 반응효율은 95%였으며 치환도는 0.25로 전통적인 히드록시프로필화전분보다 높은 수준을 나타내었다.

4.2. 초산전분(starch acetate)

다양한 alkenyl 또는 alkyl anhydride를 반응물질로 반응압출성형공정에 의한 전분과의 에스테르화반응을 수행한 연구들이 있다(15). 공통적으로 높은 치환도를 위해서는 반응촉매로 수산화나트륨을 사용하였으나 pH 9 이상의 높은 알칼리 조건을 사용할 경우에는 최종산물의 변색을 유발하는 문제점이 발견되었다. 그래서 탄산나트륨이나 탄산수소나트륨이 수산화나트륨의 대체제로서 사용되었으나 이들의 사용은 반응효율과 치환도가 수산화나트륨을 사용하였을 때보다 낮은 수준을 나타내었다.

초산전분은 초산무수물(acetic anhydride)나 초산비닐(vinyl acetate)를 반응물질로 하여 전분의 수산기들과 에스테르화반응을 통해 제조된다(6). 초산무수물을 반응물질로, 반응촉매는 수산화나트륨을 이용하여 쌍축압출성형기를 통과시켜 초산전분이 제조되었다(19, 20). 이때 수산화나트륨 용액은 전분과 혼합하여 12시간 동안 25°C에서 조질(tempering)하였으며 초산무수물은 압출성형 전에 바로 주입하였다. 이와 같이 초산전분을 제조하였을 때 79~85%의 반응효율과 0.01~0.03의 치환도가 달성되었다. 반응압출성형공정은 전통적인 방법에 의해 초산전분을 제조 시 초산무수물을 반응혼합물에 가할 때 하강하는 pH를 보정하기 위해 수산화나트륨을 추가로 가하는 조작을 시행할 필요가 없으며 반응시간이 짧고, 반응효율이 높은 장점을 보유하고 있다. 그러나 압출성형기에 전분, 수산화나트륨, 초산무수물을 투입하기 전까지 초산무수물과 수산화나트륨이 접촉하지 않도록 주의할 기를 기울여야 하는 번거로움이 존재한다. 한편 식품용 초산전분의 제조에는 초산무수물에 비해 수용액에 대한 낮은 용해성을 보유한 초산비닐을 반응물질로 사용할 수 있다(5). de Graaf 등(21)은 초산비닐을 반응물질로, 수산화나트륨을 반응촉매로 하여 쌍축압출성형기에서 초산전분을 제조하였다. 이때 최대 90% 이상의 반응효율과 0.25까지의 치환도를 달성할 수 있었으며 높은 치환도에서는 낮은 반응효율을 나타내는 경향을 보였다. 그러

나 de Graaf 등(21)은 낮은 용해특성을 보유한 초산비닐을 반응물질로 선택할 경우 반응압출성형공정이 초산전분의 생산에 가장 효과적인 방법이라고 주장하였다.

4.3. 인산화전분(phosphorylated starch)

반응압출성형기를 이용한 전분분자들의 인산화반응은 반응물질의 낮은 반응성과 취급의 용이성 때문에 다른 변성전분들에 비해 상대적으로 많은 연구가 수행되었다(22-36). 일반적인 공정은 전분을 인산염과 함께 압출성형하는 것이며, 반응물질로 사용된 인산염은 반응혼합물의 pH에 따라 삼인산나트륨(sodium tripolyphosphate, STPP) (23, 24, 30, 31, 33), 삼메타인산나트륨(sodium trimetaphosphate, STMP) (24-27, 32), STPP와 STMP 혼합물(24, 28, 29) 또는 sodium dihydrogen orthophosphate/sodium hydrogen orthophosphate (34)이다. 일반적으로 STPP나 STPP와 STMP 혼합물을 사용하였을 때 가장 높은 반응효율을 얻을 수 있었다. Landerito와 Wang (22)과 O'Brien 등(29)들은 반응압출성형공정에 있어 전분의 인산화 반응정도에 따른 전분의 종류(찰, 일반, 및 고아밀로오스 옥수수전분과 감자전분)의 영향을 조사하였다. 인산화 정도는 전분의 아밀로오스 함량에 따라 감소하였고 감자전분이 옥수수전분보다 낮은 인산화 효율을 나타내었다고 보고하였다. O'Brien 등(28, 29)은 또한 반응압출성형에 의한 전분의 인산화 정도에 대한 pH와 스크류 속도의 영향을 조사하였다. 높은 pH 범위(~10-11)는 인산이전분과 가교화전분의 형성을 촉진하였으나 낮은 pH 범위(8 이하)는 인산일전분을 풍부하게 형성시켰다고 보고하였다. 한편 Bogaert (35)는 반응성이 높아 반응압출성형에 좀처럼 사용되지 않는 옥시염화인(phosphorus oxychloride)을 반응물질로 이용한 인산화 가교화 반응공정을 개발하였다. 가장 최근에는 Manoi와 Rizvi (36)가 초임계 이산화탄소 주입 압출성형공정을 이용하여 STMP와 전분 사이의 인산화 가교화 반응 공정을 구축하였으며 이로부터 구축된 초임계 이산화탄소 반응압출성형공정을 통해 microcellular starch foam을 생산하였다.

4.4. 산화전분(oxidized starch)

식품용 산화전분은 차아염소산나트륨(sodium hypochlorite), 과산화수소(hydrogen peroxide), 및 과요오드산나트륨(sodium periodate)을 산화제로 하여 전분분자를 부분적으로 산화시켜 제조한다(6). 국내에서는 차아염소산나트륨 만을 식품용 산화전분의 반응물질로서 인정하고 있다(10). Wing과 Willet (37)은 과산화수소를 산화제로, 황산제일철(ferrous sulfate)와 황산제이구리(cupric sulfate) 혼합물을 반응촉매로 하여 산성조건(pH 2-3)에서 반응압출성형공정에 의해 전분을 산화처리 하였다. 이는 분자량이 감소된 전분분자 내에 풍부한 카르복실산 작용기를 형성시켜 냉수에서 용해도가 증가된 산화전분을 제조하였다. Dai 등(38)은 차아염소산나트륨을 산화제로 알칼리 촉매의 사용 없이 반응압출성형공정을 이용하여 산화전분을 제조하였다. 이는 카르복실산 작용기를 포도당 단량체 100개당 최대 0.234 COOH의 형성을 통해 산화전분의 용해도를 최대 98%까지 향상시켰다. 또한 Dai 등(38)은 알칼리 촉매 없이 차아염소산을 산화제로 사용하여 반응압출성형처리할 경우 차아염소산나트륨의 반응부산물로 염화나트륨이 형성되기 때문에 추가적인 세척이 필요 없는 친환경적인 건식반응을 달성할 수 있다고 설명하였다.

5. 결론

본고에서는 반응압출성형기술과 반응압출성형에 의한 식품용으로 사용가능한 변성전분들(히드록시프로필화전분, 초산전분, 인산일전분, 인산화 인산이전분, 산화전분)에 대해 알아보았다. 반응압출성형기술은 전통적인 변성전분 제조공정에 비해 반응속도와 반응효율이 높고, 제조시간을 분단위로 단축할 수 있으며, 반응물질과 반응촉매에 따라 추가적인 세척공정을 수반하지 않을 수 있으며, 반응폐수 및 최종산물의 세척폐수를 발생시키지 않을 수 있는 친환경적이며 효율적인 변성전분 제조기술이다. 또한 반응압출성형기술은 전분의 화학적 변성반응 조건들과 압출성형기 운전조건들의 다양한 조합을 통해 폭넓은 물리적 기능성을 보유한 변성전분

을 제조할 수 있어 소비자들과 산업체에서 요구하는 물리적 기능성을 만족시킬 수 있는 변성전분을 개발하기에 적합한 기술인 것으로 판단된다. 그럼에도 반응압출성형기술이 화학공업 및 고분자공업에서 보다 널리 활용되고 있는 현재의 상황에서 엄격한 법적규제 하에서 관리되는 식품용 변성전분의 개발 및 생산에 적용되기 위해서는 보다 많은 연구개발이 필요할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2012R1A1A1011637)에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

1. Kim HS, Kim BY, Baik MY. Application of ultra high pressure (UHP) in starch chemistry. *Crit. Rev. Food Sci.* 52: 123-141 (2012)
2. BeMiller JN. Starch modification: Challenges and prospects. *Starch/Stärke* 49: Nr. 4. S. 127-131 (1997)
3. 최지현. 세계 전분산업의 동향. *세계농업* 150: 1-17 (2013)
4. Alexander RJ. Carbohydrates used as fat replacers. pp. 343-370. In: *Developments in Carbohydrate Chemistry*. Alexander RJ & Zobel HF (Eds.). AACC Press, St. Paul, MN, USA (1992)
5. Singh J, Kaur L, McCarthy OJ. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications-A review. *Food Hydrocolloid*. 21: 1-22 (2007)
6. BeMiller JN. *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*. 2nd ed. AACC International Press, St. Paul, MN, USA. pp. 208-221 (2007)
7. Chen G, Zhang B. Hydrolysis of granular corn starch with controlled pore size. *J. Cereal Sci.* 56: 316-320 (2012)
8. Chung HJ, Liu Q, Hoover R. The impact of annealing and heat-moisture treatments on rapidly digestible, slowly digestible and resistant starch levels in native and gelatinized corn, pea and lentil starches. *Carbohydr. Polym.* 75: 436-447 (2009)
9. Kim BS, Kim HS, Hong JS, Huber KC, Shim JH, Yoo SH. Effects of amylosucrase treatment on molecular structure and digestion resistance of pre-gelatinised rice and barley starches. *Food Chem.* 138: 966-975 (2013)
10. 식품의약품안전처. 식품첨가물공전. Available from: http://www.mfds.go.kr/fa/index.do?page_gubun=1&serialno=284&nMenuCode=12&page_gubun=1&gongjeoncategory=1&keyfield=foodadditive name&key=%BA%AF%BC%BA%C0%FC%BA%D0&page=1. Accessed Dec. 10, 2014.



11. Brown SB, Orlando CM. Reactive extrusion. Vol. 14, pp. 169–170. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Mark EF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, & Kroschwitz JI (eds.). Wiley, New York, NY, USA (1988)
12. Xie F, Yu L, Liu H, Chen L. Starch modification using reactive extrusion. *Starch/Stärke* 58: 131–139 (2006)
13. Duin MV, Machadoz AV, Covas J. A look inside the extruder: Evolution of chemistry, morphology and rheology along the extruder axis during reactive processing and blending. *Macromol. Symp.* 170: 29–39 (2001)
14. Villwock VK, BeMiller JN. Effects of salts on the reaction of normal corn starch with propylene oxide. *Starch/Stärke* 57: 281–290 (2005)
15. Moad G. Chemical modification of starch by reactive extrusion. *Prog. Polym. Sci.* 36: 218–237 (2011)
16. de Graaf RA, Broekroelofs GA, Janssen LPBM, Beenackers AACM. The kinetics of the acetylation of gelatinised potato starch. *Carbohydr. Polym.* 28: 137–144 (1995)
17. 김현석, 김승현. 난소화성 구연산 가교화 전분의 제조방법 및 그 전분. *대한미국특허* 10-2013-0122733 (2013)
18. de Graaf RA, Janssen LPBM. The hydroxypropylation of hydroxypropylation of starch in a self-wiping twin screw extruder. *Adv. Polym. Technol.* 22: 56–68 (2003)
19. Hanna MA, Fang Q. Starch esterification by reactive extrusion. *Agro. Food Ind. High Technol.* 13: 33–36 (2002)
20. Miladinov VD, Hanna MA. Starch esterification by reactive extrusion. *Ind. Crop Prod.* 11: 51–57 (2000)
21. de Graaf RA, Broekroelofs A, Janssen LPBM. The acetylation of starch by reactive extrusion. *Starch/Stärke* 50: 198–205 (1998)
22. Landerito NA, Wang YJ. Preparation and properties of starch phosphates using waxy, common, and high-amylose corn starches. II. Reactive extrusion method. *Cereal Chem.* 82: 271–276 (2005)
23. Salay E, Ciacco CF. Production and properties of starch phosphates produced by the extrusion process. *Starch/Stärke* 42: 15–17 (1990)
24. Kim CT, Shih FF, Champagne ET, Daigle K. Effects of phosphorylating salts and temperature on the preparation of rice starch phosphates by extrusion. *Starch/Stärke* 51: 280–286 (1999)
25. Seker M, Sadikoglu H, Ozdemir M, Hanna MA. Phosphorus binding to starch during extrusion in both single- and twin-screw extruders with and without a mixing element. *J. Food Eng.* 59: 355–360 (2003)
26. Seker M, Sadikoglu H, Ozdemir M, Hanna MA. Cross-linking of starch with reactive extrusion and expansion of extrudates. *Int. J. Food Prop.* 6: 473–480 (2003)
27. Seker M, Hanna MA. Cross-linking starch at various moisture contents by phosphate substitution in an extruder. *Carbohydr. Polym.* 59: 541–544 (2005)
28. O'Brien S, Wang Y-J, Vervaeet C, Remon JP. Starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. *Carbohydr. Polym.* 76: 557–566 (2009)
29. O'Brien S, Wang Y-J. Effects of shear and pH on starch phosphates prepared by reactive extrusion as a sustained release agent. *Carbohydr. Polym.* 77: 464–471 (2009)
30. Chang Y-H, Lii C-Y. Preparation of starch phosphates by extrusion. *J. Food Sci.* 57: 203–205 (1992)
31. Murua-Pagola B, Beristain-Guevara CI, Martinez-Bustos F. Preparation of starch derivatives using reactive extrusion and evaluation of modified starches as shell materials for encapsulation of flavoring agents by spray drying. *J. Food Eng.* 91: 380–386 (2009)
32. Seker M, Hanna MA. Sodium hydroxide and trimetaphosphate levels affect properties of starch extrudates. *Ind. Crop Prod.* 23: 249–255 (2006)
33. San Martin-Martinez E, Aguilar-Mendez MA, Espinosa-Solares T, Pless RC, Quintana ZD. Starch phosphates produced by extrusion: Physical properties and influence on yogurt stability. *Starch/Stärke* 56: 199–207 (2004)
34. Singh N, Kaur K, Singh B, Sekhon KS. Effects of phosphate salts on extrusion behaviour of rice. *Food Chem.* 64: 481–488 (1999)
35. Bogaert P. Process extrusion for preparing cold water swelling phosphate-cross-linked starch gelatinised starch. *PCT WO2009026948A1* (2009)
36. Manoi K, Rizvi SSH. Physicochemical characteristics of phosphorylated cross-linked starch produced by reactive supercritical fluid extrusion. *Carbohydr. Polym.* 81: 687–694 (2010)
37. Wing RE, Willett JL. Water soluble oxidized starches by peroxide reactive extrusion. *Ind. Crop Prod.* 7: 45–52 (1997)
38. Dai Y, Dong H, Hou H, Qi X, Zhang H. Preparation of oxidized corn starch in a screw extruder under alkali-free conditions. *Starch/Stärke* 64: 374–381 (2012)