

건식법과 Extrusion 공정에 의해 제조한 인산전분의 이화학적 성질 비교

김종태 · 류기형 · 김동철 · 김철진
한국식품개발연구원

Comparison of Physicochemical Properties of Starch Phosphates Prepared by Dry Heating and Extrusion Process

Chong-Tai Kim, Gi-Hyung Ryu, Dong-Chul Kim and Chul-Jin Kim
Korea Food Research Institute, Seoul, Korea

Abstract

Starch phosphates were prepared by dry heating, gelatinizing method and extrusion process using sodium triphosphate (STPP) as a substitution reagent and their physicochemical properties were compared. In the preparation of starch phosphate by dry heating method(DSP), the effect of reaction temperature was the most significant to the DS(Degree of substitution). In the phosphorylation reaction with gelatinized starch(GSP), the substitution ratio was increased with increasing the reaction temperature, but the increase was insignificant above 85°C. By extrusion with the corn starch containing 2.0% STPP at various moisture contents of 20, 25 and 30%, the DS values of extrudate(WESP) were within the range of between 0.0066 and 0.0083. The starch phosphate(DSP) products showed lowering the gelatinization temperature, increasing the clarity of the starch paste. However, WESP showed higher gelatinization temperature than that of raw starch. The starch phosphate prepared by extrusion process showed lower apparent viscosity of paste than that of the DSP at same condition. All of starch phosphates showed reducing the tendency of the paste retrogradation.

Key words : starch phosphate, extrusion, degree of substitution(DS), phosphorylation

서 론

인산전분은 전분내 수산기와 인산염간의 에스터 결합을 유도하여 얻을 수 있는 변성전분유도체 중의 하나로서 Sodium triphosphate와 Sodium trimetaphosphate를 반응시약으로 하여 인산전분 monoesters와 인산전분 diester를 제조할 수 있고, phosphorus oxychloride와의 반응으로는 가교결합 인산전분을 제조한다. monoesters와 diesters로 치환반응시킨 인산전분은 열처리 반응을 45~90°C와 120~170°C의 두 단계에 걸쳐 제조할 수 있으며^(1,2), 가교결합은 전분 슬러리 용액을 25~50°C의 반응온도에 반응시킨다. 이러한 인산전분은 낮은 호화온도, 팽윤속도의 증가, 노화속도의 지연, 투명도 증가, 높은 수분흡수력 및 동결해동 안정성 등의 특징을 지니고 있어 안정제(stabilizer)와 점증제(thickening agents) 등의 광범위한 용도로 사용되고 있다^(3,4). 또

epichlorohydrin이나 adipic acetic mixed anhydride를 전분과 반응시켜 distarch glycerol과 distarch adipates를 얻을 수 있는데 전자는 pH와 물리적 전단력에 강하고 후자는 산성에 강하나 약알칼리성 조건에서 쉽게 분해가 되는 성질을 갖는데 식품용으로는 distarch adipates와 distarch phosphates가 많이 사용되고 있다^(5,6). 그리고 전분을 호화시켜 인산화 반응을 시키면 인산염 치환도를 0.2까지 높일 수 있다고 한다⁽⁷⁾. 이러한 인산전분들은 습식법^(8,9), 건식법^(10,11) 및 호화과정을 거친 뒤 인산화시키는 방법 등이 사용되고 있으나 반응시간이 길고 반응효율이 낮으며 제조공정이 복잡한 단점을 가지고 있다. 일반적으로 전분은 extrusion시킬 경우 extruder 바렐내에서 기계적인 충밀림과 고온고압의 영향으로 물리적 성질이 크게 변화한다^(12,13).

본 연구에서는 Extrusion 공정을 이용하여 전분의 호화와 인산화 반응을 유도하여 높은 치환도를 갖는 인산전분을 제조하고, 건식법에 의해 제조한 인산전분과 이화학적 성질을 비교하여 extrusion 공정으로의 인산전분 제조가능성을 검토하였다.

Corresponding author : Chong-Tai Kim, Korea Food Research Institute, 39-1, Haweolgokdong, Seongbukgu, Seoul 130-605, Korea

재료 및 방법

시료 및 반응시약

본 실험에 사용한 전분은 (주)미원의 옥수수전분을 사용하였고, 반응시약은 서도화학(주)의 Sodium triphosphate(STPP, Na₅P₃O₁₀)을 사용하였으며 이 중 P₂O₅ 함량은 57%이었다.

인산전분의 제조

건식법에 의한 인산전분은 Paschall의 방법⁽¹⁴⁾에 따라 제조하였다(Fig. 1). STPP 12.6g을 167 ml의 증류수에 용해시킨 후 전분 100g을 첨가하여 슬러리를 제조한 후 15분간 교반하여 여과하였다. 필터케익을 수분함량 5% 이하로 건조시켜 120~180°C에서 0.5~2 hr 동안 교반하면서 반응시킨 후 전분과 미반응 인산염은 증류수로 5번 세척하여 건식법에 의한 인산전분시료(DSP)로 하였다.

호화상태로의 인산전분시료(GSP) 제조는 반응조안에서 호화액 상태로 반응온도 60~95°C, 교반속도 1000 rpm에서 30분간 반응시켰다. 이 때 반응하지 않은 인산염은 aqueous methanol(1 : 1)로 5번 세척한 후 건조하여 제조하였다.

Extrusion 공법에 의한 인산전분은 Fig. 1과 같은 방법으로 제조하였다. 즉, 2% STPP 용액을 옥수수 전분에 첨가한 후 ribbon mixer로 혼합하여 24시간 실온에서 방치하여 수분을 분산시킨 후 extrusion 하였다. 생산된 extrudate는 건조한 후 hammer mill로 조분쇄하여 분쇄한 인산전분시료(ESP)와 미반응 인산염을 aqueous methanol(1 : 1)로 5번 세척하여 건조한 인산전분시료(WESP)로 하였다.

Extrusion 조건

본 실험에 사용한 extruder는 Bonnot 단일축 extruder이며 외부가열형으로 바렐의 온도는 계량부위의 자켓에 열매체유를 순환시켜 조절하였다. 이 extruder의 제원은 L/D비=20, 압축비 1 : 1.35, 사출구 직경 3.5 mm, 스크류 직경 56.1 mm, 스크류 길이 112.2 cm이며 계량부위의 온도는 130°C를 유지하면서 투입원료량을 조절하여 생산량을 30 kg/hr로 고정하고 실시하였다.

인산전분의 치환도

Smith⁽¹⁵⁾의 방법에 따라 인산염을 정량한 뒤 Paschall⁽¹⁴⁾의 식에 따라 치환도를 계산하였다.

$$DS = \frac{162P}{3100 - 124P}$$

P : 인의 함량(%)

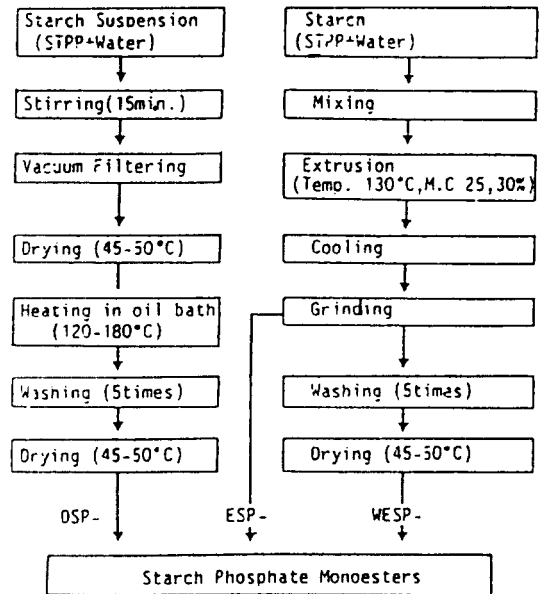


Fig. 1. Flow chart for starch phosphate monomers preparation by dry-heating method and extrusion-cooking method

STPP : Sodium triphosphate

DSP : Starch phosphate prepared by dry heating

ESP : Starch phosphate prepared by extrusion-cooking without washing

WESP : Starch phosphate prepared by extrusion-cooking with washing(aqueous methanol)

인산전분의 이화학적 성질

인산전분의 색도는 Hunter color difference meter (Model D25 A-2)로 측정하였고, DSC에 의한 호화 상전이 현상은 시료와 증류수의 비율을 1 : 2로 하고 Perkin Elmer사의 DSC를 사용하여 heating rate : 10°C/min, Scanning rate : 10°C/min, sensitivity : 0.5 mcal/sec, 가열온도 40~120°C 조건에서의 흡열 peak를 얻었고 이로부터 엔탈피(cal/g), 호화개시온도(T₀), 호화최대온도(T_m) 등을 나타내었다. 투명도는 Wilson 등⁽¹⁶⁾의 방법을 변형하여 전분농도 0.5%의 전분 paste를 40~95°C 범위로 가열하여 600 nm에서 흡광도를 측정하였다. 점도는 0.5 N-KOH 용액으로 호화전분용액(4%)을 조제하여 Haake viscometer(Model RV-20)로 25°C에서 측정하였고 점도특성값은 Power law에 의해 계산하였다.

$$\tau = a \dot{\gamma}^b$$

여기서 a = 점조도 지수, b = 유동거동지수, τ = 전단응력(cP), $\dot{\gamma}$ = 전단속도(S⁻¹)이며, 겔보기점도 전단속도는

Table 1. Degree of substitution of corn starch phosphate monoesters prepared in different reaction conditions

Phosphorylation method	Reaction condition			Phosphorous content (%)	DS	Code name
	STPP ^{a)} content (%)	Temperature (°C)	Time (hr)			
Dry heating	12.6	120	0.5	0.04	0.0021	DSP ^{b)}
	12.6	150	0.5	0.27	0.0143	
	12.6	180	0.5	0.38	0.0202	
	12.6	140	0.5	0.23	0.0121	
	12.6	140	1.0	0.26	0.0137	
	12.6	140	2.0	0.28	0.0148	
	6.3	160	1.0	0.25	0.0132	
	12.6	160	1.0	0.30	0.0159	
	25.2	160	1.0	0.33	0.0175	
Gelatinization	12.6	65	1.0	0.02	0.0010	GSP ^{c)}
	12.6	85	1.0	0.30	0.0159	
	12.6	95	1.0	0.36	0.0191	

a) STPP : Sodium triphosphate

b) DSP : Starch phosphate prepared by dry heating method

c) GSP : Starch phosphate prepared by gelatinizing method

600 S⁻¹에서의 값을 나타내었다. 고유점도는 0.02~1.0% 범위의 알칼리 호화전분 용액을 Cannon-Fenske 모세관 점도계(No. 50)로 25°C에서 측정하였다. 전분입자의 구조관찰은 광학현미경(Model : Nikon microphot-FX, Japan)을 사용하여 375배의 배율로 관찰하였다.

젤의 견고성 및 노화시간 상수

Kim 등⁽¹⁷⁾의 방법에 따라 25% 농도의 전분겔을 조제하여 Rheometer(Model CR-1.10 K, Sun Scientific Co., Japan)로 견고성을 측정하여 Kim 등⁽¹⁸⁾이 사용한 Avrami 식에 의하여 노화시간 상수를 계산하였다.

결과 및 고찰

제조방법과 반응조건에 따른 치환도

건식법과 호화법에 의해 인산전분을 제조하였을 때 반응시간, 반응온도, 반응시약의 농도가 치환도에 미치는 영향을 Table 1에 나타내었다. 건식법에 의한 인산전분은 STPP를 옥수수전분 건물량에 대하여 12.6% 첨가하고 반응시간을 30분으로 하여 반응온도를 120°C, 150°C 및 180°C로 변화시켰을 때 치환도는 각각 0.0021, 0.0143 및 0.0202이었다. 즉, 반응온도가 120°C에서 180°C로 높아짐에 따라 치환도는 10배가 증가되었다. 또 반응온도를 140°C로 일정하게 하고 반응시간을 0.5, 1.0 및 2.0시간으로 변화시켰을 때 치환도는 각각 0.0121, 0.0137 및 0.0148 정도였다. 반응시약의 농도에 따른 치환도는 STPP의 농도를 전분건물량의 6.3%, 12.6% 및 25.2%로 첨가하여 반응시켰을 경우 치환도는 각각 0.0132, 0.0159

및 0.0175로 나타났다.

이상의 결과를 살펴볼 때 반응시간이나 반응농도보다는 반응온도가 치환도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었으며 Schimer 등⁽¹⁹⁾의 실험결과와도 일치하는 경향을 보여 extrusion 공법을 이용하여 인산전분을 제조할 수 있는 가능성을 확인하였다. 호화상태에서 전분과 인산염간의 인산화반응 치환도를 측정하여 역시 Table 1에 나타내었는데, STPP를 전분건물량에 대해 12.6%를 첨가하고 반응온도를 65, 85 및 90°C로 하여 1시간 동안 반응시켰을 경우 치환도는 각각 0.0010, 0.0159 및 0.0191이었다.

건식법과 호화법에 의한 인산전분의 치환도를 기초로 하여 extrusion 공법에 의한 인산전분제조시의 원료수분 함량에 따른 치환도를 Table 2에 나타내었다. STPP는 전분건물량에 대해 2% 첨가한 후 사출부위에서의 온도 130°C와 원료수분 함량 20%, 25% 및 30% 조건하에 extrusion하여 분쇄한 extrudate 분말을 aqueous methanol (1 : 1)로 5번 세척하여 건조시킨 시료의 치환도는 각각 0.0083, 0.0079 및 0.0066으로 원료수분 함량 증가에 따라 치환도는 약간씩 감소하는 경향을 보였다. 한편, Salay와 Ciacco⁽²⁰⁾는 extrusion 온도 130~175°C 범위에서 온도 변화에 따른 인산염의 치환도는 별로 차이가 없었으나 200°C에서 치환도가 크게 증가한 결과를 보고하였다.

제조방법과 치환도에 따른 색도

Table 3은 건식법과 extrusion 공법에 의해 제조한 인산전분의 색도와 치환도에 따른 색도를 나타낸 것이다. 원료전분과 비교해 볼 때 건식법으로 제조한 시료가

Table 2. Degree of substitution of corn starch phosphate prepared in different extrusion conditions

Moisture content (%)	Washing (Times)	Barrel temp. (°C)	Phosphrous content (%)	DS	Code name ^{a)}
20	5	130	0.158	0.0083	WESP-20
20	-	130	0.496	-	ESP-20
25	5	130	0.150	0.0079	WESP-25
25	-	130	0.498	-	ESP-25
30	5	130	0.126	0.0066	WESP-30
30	-	130	0.482	-	ESP-30

a) WESP : Starch phosphate prepared by extrusion cooking with washing(aqueous methanol)

ESP : Starch phosphate prepared by extrusion cooking without washing

원료전분 보다 명도가 감소하였으며, 치환도가 증가할수록 황색도도 증가하였다. 수분함량 25%의 Control extrudate(CON-25)와 미반응 인산염이 제거되지 않은 시료(ESP-25)와 미반응 인산염이 제거된 시료(WESP-25)의 색도를 비교해 볼 때 명도는 CON-25, ESP-25, WESP-25 순으로 각각 85.7, 86.8 및 87.1로 증가하였으며, 황색도는 각각 14.8, 12.7 및 9.9로 감소하는 경향을 보였다.

인산전분의 구조관찰

Fig. 2는 원료전분과 건식방법 및 extrusion 공법에 의해 제조한 인산전분의 구조를 관찰한 것으로서 건식법에 의해 제조한 치환도 0.02의 인산전분은 원료전분보다 상온에서 팽윤되어 입자크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 이러한 현상은 치환된 인산기에 의하여 친수성의 증가와 함께 전분입자의 팽윤이 일어난 것으로 설명할 수 있겠다. Hoover 등⁽²¹⁾은 렌즈콩과 완두의 전분을 가교결합 시켰을 때 팽윤력은 50~90°C 온도 범위에서 낮게 나타났는데, 이런 현상은 제조방법에 의한 차이라고 했으며, 옥수수전분의 처리온도에 따른 팽윤력의 차이는 서⁽²²⁾의 보고에 의하면 60°C에서 처리시 2.54에서 130°C로 처리시 2.63으로 증가한다고 하였다. 이런 사실로 미루어 볼 때 인산전분제조시 120°C 이상에서의 가열처리도 팽윤력 증가에 부분적으로 기여한다고 생각된다.

Extrusion 공정을 거치면서 전분입자는 수분함량에 따라 호화단계를 지나 전분구조가 파괴되어 호정화를 유발한다는 보고들^(13,23)이 있으며 Fig. 2에서와 같이 인산전분의 경우 원료전분의 extrusion 공정에서와 마찬가지로 전분입자가 파괴된 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 전분입자의 파괴 때문에 건식방법과 extrusion 공법에 의해 제조한 인산전분이 서로 물성학적 특성의 차이가 있으리라는 것을 추측할 수 있다.

인산전분의 투명도

Fig. 3은 건식법(DSP)과 extrusion 공법에 의해 제조

Table 3. Effect of preparing method and degree of substitution of starch phosphates on the change in color and color difference

Samples	L ^{a)}	a ^{a)}	b ^{a)}	E* ^{b)}
Raw-St.	91.4	-7.8	6.1	32.5
DSP-0.0028 ^{d)}	89.5	2.09	8.0	29.2
DSP-0.0120	88.7	2.10	8.1	34.6
DSP-0.0148	89.1	1.90	8.3	28.3
DSP-0.0202	85.5	0.09	10.2	27.3
ESP-20 ^{e)}	85.7	-11.80	13.8	37.3
WESP-20 ^{f)}	85.7	-0.07	11.6	37.9
CON-25 ^{g)}	85.7	-12.3	14.8	37.7
ESP-25	86.8	-11.1	12.7	21.2
WESP-25	87.1	0.06	9.9	28.4
CON-30	84.8	-12.10	14.7	37.2
ESP-30	85.6	-5.30	11.4	31.6
WESP-30	85.6	0.04	10.0	27.4

a) L = lightness, a = redness, b = yellowness

b) $E^* = ((L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2)^{1/2}$ (L' = 68.1, a' = 21.0, b' = 12.3)

c) Raw-St. : Raw Corn Starch

d) DSP-0.028 : Starch phosphate prepared by dry heating (D.S. : 0.0028)

e) ESP-25.30 : Starch phosphate prepared by extrusion cooking without washing (moisture contents of raw material are 25% and 30%)

f) WESP-25.30 : Starch phosphate prepared by extrusion cooking with washing(aqueous methanol)

g) CON-25.30 : Corn starch extrudate (moisture contents of raw corn starch are 25% and 30%)

한 인산전분(ESP) 및 대조구(CON)를 40~95°C 범위의 온도에서 30분간 가열한 뒤의 흡광도를 나타낸 것이다. 건식법으로 제조한 인산전분은 치환도가 증가할수록 각 온도에 따른 투명도가 높은 것을 알 수 있었으며, extrusion 공법에 의해 제조된 인산전분의 경우 원료수분 함량에 따라 크게 영향을 받았다. 원료수분 함량 20%와 30%를 비교할 때 20% 수분함량의 시료가 각각의 온도에서 30% 수분함량의 인산전분보다 3배 정도 증가함을 알 수 있었으며 40°C의 낮은 온도에서 33%의 높은 투명

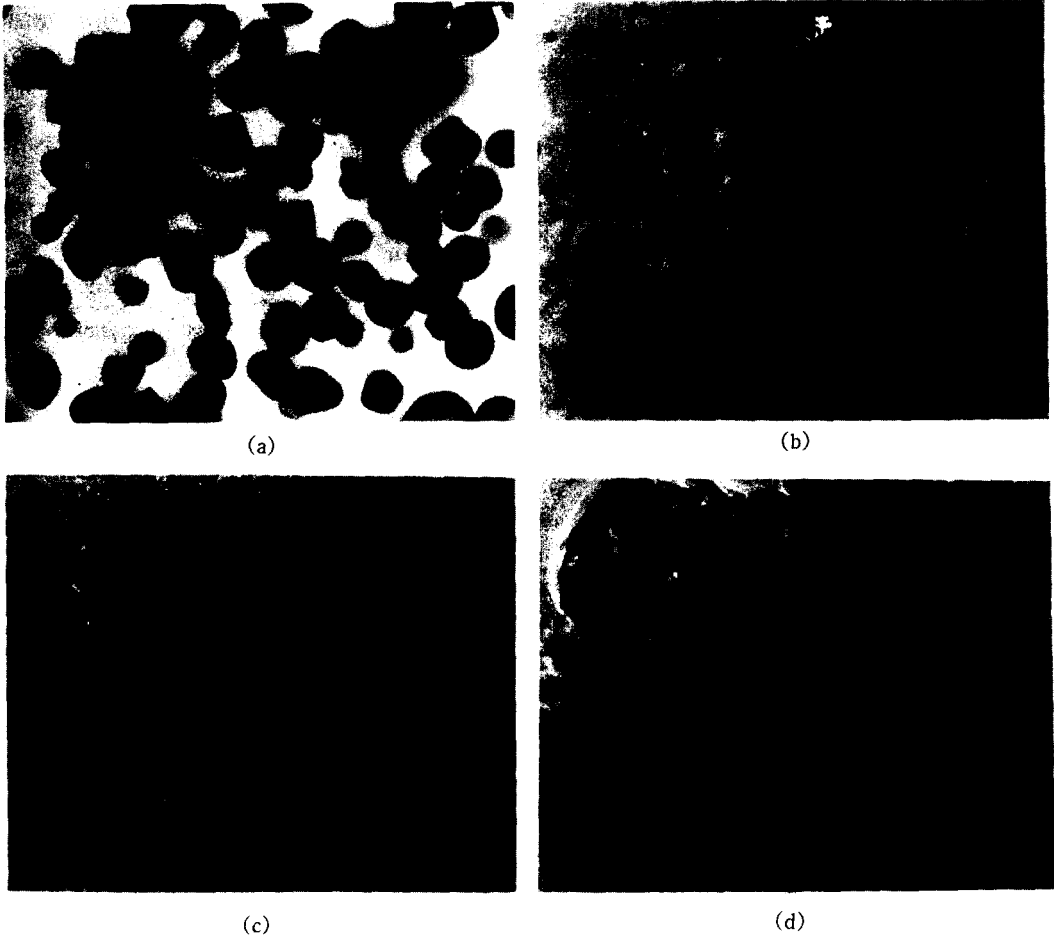


Fig. 2. Light microscopic views of (a) raw starch, (b) DSP (DS=0.0148) (c) WESP(M.C. of raw material is 25%) and (d) WESP(M.C. of raw material is 30%)

도를 나타내었다. 한편, 인산염을 첨가하지 않은 원료수분 함량 30%의 extrudate는 온도변화에 따라 거의 변화가 없었다.

이러한 현상은 인산기의 도입에 의하여 원료전분의 수산기가 인산기로 치환됨에 따라 전분의 극성이 변하여 전분의 물성 뿐만 아니라 페이스트의 투명도를 높인다고 보고되어 있다^(20,24).

Gomez와 Aguilar⁽¹²⁾은 옥수수전분을 낮은 수분함량 하에서 extrusion할 때 전분입자들은 기계적 충밀림에 의해 균열, 텍스트린화, 과당류, 포도당의 단계없이 바로 free polymer 단계로 갈 수 있다는 모델을 제시하였다. 이런 이유에서 원료수분 함량이 낮은 원료를 extrusion 공정에 의하여 인산화할 경우 투명도는 증가된다고 사료된다.

인산전분의 DSC 특성

Table 4는 원료전분 및 건식법과 extrusion 공정에 의해 제조한 인산전분의 DSC thermogram 특성값을 나타낸 것인데 건식법에 의해 제조한 인산전분은 치환도가 증가함에 따라서 엔탈피가 감소하였고, onset temperature(T_0)도 낮아지는 경향을 보였다. 이러한 결과는 전분내에 치환된 인산기가 전분입자 구조의 내부결합력을 약하게 하여 onset temperature와 엔탈피에 영향을 준 것이라고 설명된다⁽²⁵⁾. Extrusion 공정에 의한 시료의 경우 원료수분 함량 25%, 30%의 대조구(CON)는 흡열 peak가 나타나지 않았으며, 인산화시킨 extrudate시료(WESP, ESP)의 경우 수분함량 30% 시료가 20% 시료보다 엔탈피가 작은 값을 보였다. 이러한 결과는 extrusion 효과에 의한 전분구조 변화 및 인산염이 호화에

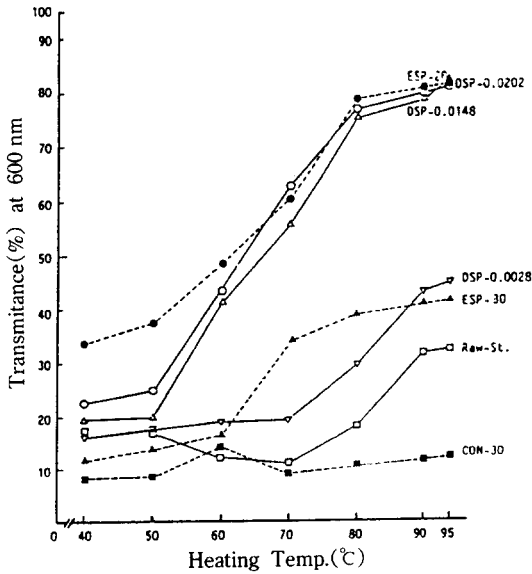


Fig. 3. Change in transmittance of the suspension(0.5%) of the starch phosphates made by dry heating and extrusion-cooking

Table 4. DSC characteristics of starch phosphate monoesters made by dry heating and extrusion-cooking process

Samples	DSC characteristics		
	$\Delta H^a)$	$T_0^b)$	$T_m^c)$
Raw-Starch	3.18	67.38	73.19
DSP-0.0028	3.15	64.60	70.60
DSP-0.012	2.72	56.08	67.34
DSP-0.0148	2.38	52.19	59.62
DSP-0.0202	1.62	49.99	58.25
CON-30	-	-	-
ESP-30	0.20	73.81	78.33
WESP-30	0.11	72.07	76.59
CON-25	-	-	-
ESP-25	0.03	75.47	78.50
WESP-25	0.07	71.97	74.84
ESP-20	-	-	-
WESP-20	-	-	-

a) ΔH : Enthalpy(cal/gram)
 b) T_0 : Onset temperature($^{\circ}C$)
 c) T_m : Maximum peak temperature($^{\circ}C$)

영향을 미치는 것으로 사료된다. 또한 ESP와 WESP 시료의 onset temperature가 원료전분 보다 높은 이유는 extrusion에 의한 전분입자의 부분 붕괴로 말미암아 흡열 peak는 나타나지 않았고, extrusion 후 저분자량의 당류가 생성되는데 이 생성된 저분자량의 당류는 수분활성이 적은 상태에서 DSC 상의 흡열 peak 온도를 증가

Table 5. Viscometric constant of starch phosphate at various DS and production methods^{a)}

Samples	a ^{b)}	b ^{c)}	$\eta^d)$
Raw-St.	1.5550	0.5775	89.4
DSP-0.0028	0.4269	0.7554	93.26
DSP-0.012	2.0460	0.5318	104.30
DSP-0.0202	2.5170	0.5216	121.90
CON-30	0.2005	0.7497	40.71
ESP-30	0.4146	0.6815	54.46
WESP-30	0.3598	0.6829	47.69

a) All samples were gelatinized by treatment with 0.5N KOH solution.
 b) a : Consistency index
 c) b : Flow behavior index
 d) η : Apprent viscosity(cP) at shear rate $600S^{-1}$

Table 6. Intrinsic viscosities of corn starch and starch phosphates^{a)}

Samples	Intrinsic viscosity (g/dl)
Raw-St.	1.44
CON-30	0.74
GSP	1.02
DSP-0.0202	1.37
DSP-0.0120	1.27
WESP-25	1.13
WESP-30	0.96

a) All samples were gelatinized by treatment with 0.5N KOH solution .

시키는 요인으로 작용한 것으로 설명할 수 있다.

인산전분의 유동특성

4% 농도의 원료전분과 인산전분 시료의 점도상수를 Table 5에 나타내었다. 유동거동지수(b)는 건식법과 extrusion 공정에 의해 제조한 시료 모두 1보다 작은 값을 갖는 의가소성 유체의 성질을 보였고, 인산염의 치환도가 클 수록 의가소성이 커진 결과를 알 수 있다. 점조도지수(a) 값은 DSP 시료의 경우 반응온도를 140 $^{\circ}C$ 와 180 $^{\circ}C$ 로 처리한 시료의 경우 원료전분보다 높은 값을 보였고, extrusion 공정을 거친 시료는 입자의 붕괴에 따른 점성유동의 증가로 낮은 값을 보였다. 전단 속도 600 S^{-1} 에서의 겔보기점도는 extrusion 공정에 의한 전분이 건식법에 의해 제조한 인산전분보다 낮았다. DSP 시료가 치환도의 증가에 따라 점도값이 증가한 현상을 보였는데 이는 치환된 인산염의 영향으로 전분입자의 팽윤이 증가한 결과로 추측할 수 있다. 그리고 미반응 인산염이 제거되지 않은 인산전분(ESP)이 미반응 인산염이 제거된 인산전분(WESP) 보다 높은 겔보기 점도를

Table 7. Avrami exponent, time constant and firmness value for raw starch and starch phosphates

Shmples	E ₀ ^{a)}	E _L ^{b)}	n ^{c)}	1/k ^{d)}
Raw-St.	63.8	120.64	0.951	4.70
DSP-0.0148	33.0	109.06	0.874	5.00
CON-25	40.67	119.70	0.896	6.55
CON-30	38.50	122.40	0.887	5.01
ESP-25	20.9	70.91	0.896	7.87
ESP-30	31.2	73.57	0.782	5.04
WESP-25	23.5	82.80	0.836	6.85

a) E₀ : Firmnes of starch gel at 0 time
 b) E_L : Limiting modulus
 c) n : Avrami exponent
 d) 1/k : Time constant(day)

보였다.

인산전분호화액(0.06~0.16%)의 고유점도를 Table 6에 나타내었다. Table 에서 알 수 있듯이 고유점도 값은 원료전분이 1.44 g/dl인데, 건식법에 의한 인산전분이 비교적 원료전분에 접근하는 값을 보였고 미반응 인산염이 제거된 인산전분 extrudate는 원료수분함량 25%인 시료가 30%인 시료보다 높은 고유점도를 보이고 있는데 이것은 25% 시료가 30% 시료보다는 높은 치환도를 갖는 원인으로 설명할 수 있겠다. 한편, 원료수분 25%의 대조구 extrudate는 0.74 g/dl의 현저히 낮은 고유점도 값을 보였다.

겔의 견고성 및 노화속도

25% 농도의 전분겔을 25℃에서 저장하면서 겔의 강도변화를 측정하여 겔의 초기 강도(E₀)와 limiting modulus(E_L)값을 구하였고, Avrami 식으로 분석하여 Avrami 지수(n)와 노화시간 상수(1/k)를 구하고 이를 Table 7에 나타내었다.

Table에서와 같이 노화속도는 인산전분의 인산염과 extrusion의 영향을 받음을 알 수 있었다. 노화시간 상수는 원료전분이 4.7일인 것에 비해 건식법으로 제조한 인산전분이 5일, Control extrudate는 원료수분이 25% 및 30%일 때 각각 6.55일과 5.01일이었다. 미반응 인산염을 제거하지 않은 인산전분은 7.87일로 가장 큰 노화속도 지연효과가 있음을 보였다. 한편, Kim 등⁽¹⁸⁾은 쌀밥에 축합인산염을 첨가하였을 경우 첨가하지 않은 쌀밥에 비해 노화속도가 지연되었다고 보고하였다.

요 약

옥수수전분에 인산화반응 시약으로 Sodium triphosphate(STPP)를 반응시켜 건식법, 호화법 및 Extrusion 공법에 의하여 인산전분을 제조하고 그 이화학적

성질을 비교하였다. 건식법에 의한 인산전분(DSP) 제조시 반응온도는 인산염 치환도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로 작용하였다. 호화법에 의해 인산전분(GSP)을 제조하였을 경우는 건식법보다 치환도가 증가하였으나 반응온도가 85℃ 이상에서는 큰 변화가 없었다. Extrusion 공정에 의한 인산전분(WESP) 제조는 원료수분 20, 25, 30%에서 치환도 0.0066~0.0083의 값을 보였다 DSP 시료의 호화온도는 치환도가 증가할 수록 낮아졌고 투명도가 증가되었으나 WESP 시료는 원료전분보다 높은 호화온도를 보였다. 인산전분 extrudate의 겔보기 점도는 DSP 시료보다 낮은 점도값을 보였다. 모든 인산전분 시료가 원료전분에 비해 높은 노화안정성을 보였다.

문 헌

- Alexander, R.J. : Art of manufacturing modified amyloseous materials with condensed phosphates and urea. *U.S. patent* 3, 843, 377(1977)
- Kerr, R.W. : Process for the preparation of distarch phosphate and the resulting product. *U.S. patent* 2, 884, 413(1947)
- Wurzberg, O.B. and Szymanski, C.D. : Modified starches for the food industry. *J. Agri. Food Chem.*, 18, 997(1970)
- Wurzberg, O.B : Starch in the food industry. In *Handbook of food additives*, Chemical rubber Co., Ohio, p.378 (1968)
- Caldwell, C.G. : Crosslinking of starch with epichlorohydrin. *U.S. patent* 2, 461, 139(1949)
- Wurzberg, O.B. : Manufacturing of cross-bond starch. *U.S. patent* 2, 935, 510(1950)
- Radley, J.A. : *Starch production technology*, Applied Sci. Pub., London, Chap. 22(1976)
- John, V.T. and Smith, C.E. : Acylation of starch. *U. S. patent* 3, 022, 289(1962)
- Suzuki, S., Kanuuma, K., Tarida, K. and Oda, T. : Process for the production of starch derivatives. *U.S. patent* 3, 555, 009(1980)
- Harvey, R.D. and Mcpherson, R.E. : Derivatization of starch. *U.S. patent* 4, 579, 944(1986)
- Hubbard, E.D., Harvey, R.D. and Hogen, M.L. : Starch phosphates and amphoteric starch phosphates. *U.S. patent* 4, 566, 910(1986)
- Gomez, M.H. and Aguilera, J.M. : Changes in the starch fraction during extrusion-cooking of corn. *J. Food Sci.*, 48, 378(1983)
- Kim, K. and Hamdy, K.K. : Depolymerization of starch by high pressure extrusion. *J. Food Sci.*, 52, 5(1987)
- Paschall, E.F. : *Method in Carbohydrate Chemistry*.

- Whistler, R.L.(ed), Academic press, Vol.4, p.294 (1964)
15. Smith, R.J. and Caruso, J.L. : *Methods in carbohydrate chemistry*. Whistler, R.L.(ed), Academic press, p.42 (1964)
 16. Wilson, L.A, Bermingham, V.A., Moon, D.F. and Snyder, H.E. : Isolation and characterization of starch from mature soybeans. *Cereal Chem.*, **55**, 661(1978)
 17. Kim, S.K. and D'Appolonia, B.L. : Effect of pentosans on the retrogradation of wheat starch gels. *Cereal Chem.*, **54**, 1(1977)
 18. Kim, I.H. and Kim, S.K. : Effect of phosphate differing in P₂O₅ contents on firming rate of cooked rice. *Cereal Chem.*, **61**, 91(1984)
 19. Schirmer, M.C., Toledo, M.C.F. and Reyes, F.G.R. : Effect of food ingredients on the viscosity of phosphate monoesters of corn starch. *Starch*, **38**, 4(1986)
 20. Salay, E. and Ciacco, C.F. : Production and properties of starch phosphates produced by the extrusion process. *Starch*, **42**, 15(1990)
 21. Hoover, R., Ontario, S.F. and Saskatchewan : Effect of cross-linking on functional properties of legume starches. *Starch*, **38**, 5(1986)
 22. 서정식 : 열처리가 옥수수전분의 이화학적 성질에 미치는 영향. 효성여자대학교 박사학위논문(1989)
 23. Chinnaswamy, R. and Hanna, A. : Nozzle dimension effect on the expansion of extrusion cooked corn starch. *J. Food Sci.*, **52**, 6(1987)
 24. Hamilton, R.N. and Paschall, E.F. : Production and use of starch phosphate. In *Starch : Chemistry and Technology*. Whistler, R.L.(ed), Academic Press, p.356 (1967)
 25. Wootton, M. and Bomunuarachchi, A. : Application of differential scanning calorimetry to starch gelatinization I. Commercial native and modified starches. *Starch*, **31**, 201(1979)
 26. Evans, I.D. and Haisman, D.R. : The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. *Starch*, **34**, 224(1982)

(1990년 6월 14일 접수)