

습식법과 예열처리법 및 Extrusion 공정에 의해 제조한 초산전분의 이화학적 성질비교

김종태 · 류기형 · 김동철 · 김철진
한국식품개발연구원

Comparison of Physicochemical Properties of Starch Acetates Prepared by Conventional, Preheat Treatment and Extrusion Process

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

Abstract

Starch acetates were prepared by conventional method, preheat treatment, and extrusion process through acetylation of corn starch with acetic anhydride and their physicochemical properties were investigated. The optimal conditions of the acetylation of starch by conventional method(CSA) was found that starch concentration was 30%, reaction temperature 35°C and pH 8.5. With increasing the molar ratio of acetic anhydride to anhydrous glucose unit from 0.03 to 0.20, DS(Degree of substitution) value of corn starch acetate prepared at the optimum condition was increased from 0.019 to 0.080, while the acetylation efficiency was decreased from 31.6% to 20.5%. In the case of the preheated(gelatinized), then acetylated starch(PSA), DS value was increased from 0.027 to 0.04 at the fixed molar ratio of the acetic anhydride with increasing preheating temperature from 60°C to 90°C. The DS was low as 0.02 in the case of starch acetate prepared by extrusion process(WESA). The CSA and PSA showed lowering gelatinization temperature and enthalpy than raw corn starch with increasing DS. All of starch acetates showed the increased degree of transparency, the decreased lightness and the increased yellowness as compared to the raw corn starch. WESA showed lower apparent viscosity and more close to the characteristic of the Newtonian fluid than CSA and PSA. Intrinsic viscosity was reduced in CSA and WESA, although PSA has a slightly higher one than raw corn starch. The rate of retrogradation of the gels was retarded in all starch acetates.

Key words : starch acetate, extrusion, acetylation, degree of substitution, retrogradation

서 론

변성전분은 에스테르화, 에테르화, 가교결합, 산화, 산 가수분해, 덱스트린화 및 이들 방법들의 복합적인 처리를 통하여 제조할 수 있다⁽¹⁾. 이들 변성전분 중 초산전분(starch acetate)은 초산, 무수초산 또는 염화아세틸 등의 아세틸화 반응시약으로 전분과 에스테르화반응을 일으켜 얻을 수 있는 화학적 변성전분(chemically modified starch)으로서 생전분에 비해 호화온도가 낮고, 투명도가 증가되며, 기계적 전단력 및 pH에 안정하고 특히 냉·해동에 안정성이 큰 성질을 갖는다⁽²⁾. 아세틸화반응은 일반적으로 전분슬러리 용액상으로 교반하면서 이를 수 있는데 반응진행은 반응시약의 가수분해, 전분의 아세

틸화, 그리고 아세틸화한 전분의 탈아세틸화 등 3단계의 복합적인 반응이 경쟁적으로 일어난다^(3,4). 식품용으로 사용되는 초산전분의 아세틸기 치환도(degree of substitution)은 보통 0.2~0.0001 범위의 낮은 치환도를 가지며, 아세틸화 반응성은 전분의 종류와 입자크기에 따라 크게 좌우되는데 전분입자의 크기가 큰 것이 작은 입자보다 반응성이 떨어진다고 하며⁽⁴⁾, 옥수수 전분을 원료로 사용할 경우 탈지전분과 탈지하지 않은 전분의 아세틸화 반응성은 별 차이가 없다고 한다⁽⁵⁾.

초산전분의 제법에 관한 연구보고는 Wurzburg⁽⁶⁾가 다양한 치환도를 갖는 초산전분을 실험실적으로 제조하는 공정을 보고하였고, 다른 여러 연구자들에 의해 조금씩 다른 제법과 제품의 성질에 관한 연구결과가 소개되고 있다^(5,7-9). Jetten 등⁽³⁾은 감자전분으로 초산전분을 제조하는데 있어서 반응메카니즘을 규명하여 아세틸화반응을 초산나트륨을 촉매로 사용할 경우 반응을

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

Table 1. Proximate analysis of raw corn starch (d.b)

Ash	Protein	Fat	Fiber	Carbohydrate ^{a)}
0.12	0.57	0.71	0.35	98.25

a) Obtained by difference

촉진시킬 수 있으며, 반응속도와 전분에 흡착하는 수산화나트륨 양과는 비례관계가 성립함을 밝혔다. 또 Joosten 등⁽⁴⁾도 초산전분을 다양한 형태의 연속식 흐름반응기로 생산하는 연구를 통하여 공장규모의 초산전분을 생산할 수 있는 공정확대 모델을 제시하였다.

따라서 본 연구에서는 연속식 생물반응기로 널리 사용되고 있고, 강력한 혼합특성과 이송능력을 갖는 extrusion 공정으로 전분과 무수초산과의 신속한 반응을 통하여 초산전분을 제조하였다. 그리고 재래적인 습식방법으로 제조한 초산전분 제품과의 이화학적 성질을 비교하여 extrusion 공정으로의 초산전분을 연속식 대량 생산할 수 있는 가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

시료 및 반응시약

본 실험에 사용한 전분은 Table 1과 같은 일반성분을 갖는 (주)미원의 옥수수전분을 사용하였다. 반응시약 acetic anhydride는 Kanto Chemical Co.의 1급 시약을 사용하였다.

초산전분의 제조

초산전분은 슬러리상의 재래적인 방법, 예열처리에 의한 방법, 그리고 extrusion 공정에 의한 3가지 방법으로 제조하였다. 재래적인 방법에 의한 초산전분은 Radley⁽¹⁰⁾의 방법에 의하여 제조하였다. 즉, 옥수수전분 300g(건물기준)을 Fig. 1과 같은 반응장치의 4l 반응조에 넣고 증류수 1l를 가하여 슬러리를 만든 뒤 항온조에 의해 일정하게 유지되는 반응온도(30~55℃)에서 1N-NaOH용액과 무수초산을 일정량씩 동시에 유입하면서 pH stat으로 일정 pH(7.0~11.0)를 유지하고 교반속도 1,000 rpm에서 반응시킨 후 증류수로 중성 pH까지 세척하고 실온에서 건조하여 초산전분시료(CSA)로 하였다.

예열처리에 의한 초산전분의 제조는 위의 재래적인 방법과 같이 동량의 전분슬러리를 반응조내에서 65℃와 90℃로 10분간 예열처리하여 ice bath에서 반응온도까지 냉각한 후 아세틸화반응을 거친 뒤 aqueous methanol로 세척한 후 50℃ 열풍건조기에서 건조하고 Cyclone-mill (Cyclotec, 1093, Sweden)에서 분쇄하여 초산전분시료

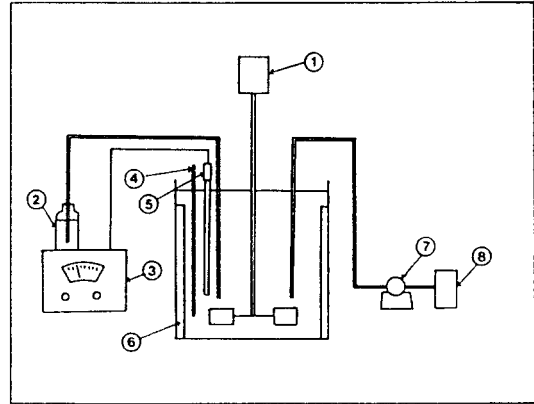


Fig. 1. Schematic diagram of starch acetylation apparatus

- 1. Motor(D.C)
- 2. 1 N-NaOH Soln
- 3. pH stat
- 4. Thermometer
- 5. pH probe
- 6. Baffle
- 7. Pump
- 8. Acetic anhydride

(PSA)로 하였다.

Extrusion 공정에 의한 초산전분은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 무수초산과 대응반응하여 적정 pH를 유지하는데 필요한 양만큼의 수산화나트륨을 용해한 용액으로 원료전분의 수분을 조절한 뒤 ribbon mixer로 혼합하여 24시간 실온에서 방치한 다음 hopper로부터 투입하면서 feed barrel의 throat에서 micro-pump(Bordin electric Co., U.S.A.)로부터 무수초산을 일정량씩 가하여 extrusion하였다. 생산된 extrudate는 열풍건조기에서 건조한 후 Hammer mill로 조분쇄하고 Cyclone-mill로 미분쇄하여 aqueous methanol로 세척하고 건조한 다음 초산전분시료(WESA)로 하였다.

Extrusion 조건

본 실험에 사용한 extruder는 Bonnot 단일축 extruder이며 외부가열형으로 바렐의 온도는 계량부위의 자켓에 열매체유를 순환시켜 조절하였다. 이 extruder의 제원은 L/D=20, 압축비 1 : 1.35, 사출구 직경 3.5 mm, 스크류직경 56.1 mm, 스크류길이 112.2 cm, 스크류날개의 나선각 13°, 바렐직경 60.8 mm이며 계량부위의 온도는 130℃를 유지하면서 투입원료량을 조절하여 생산량을 30 kg/hr로 고정하여 실시하였다.

치환도의 측정

초산전분의 치환도는 에스터 결합부위를 알칼리 가수분해하여 생성된 acetate 함량을 산으로 역적정하는 Whistler⁽¹¹⁾ 등의 방법으로 측정하여 환산하였으며 그 계산식은 다음과 같다.

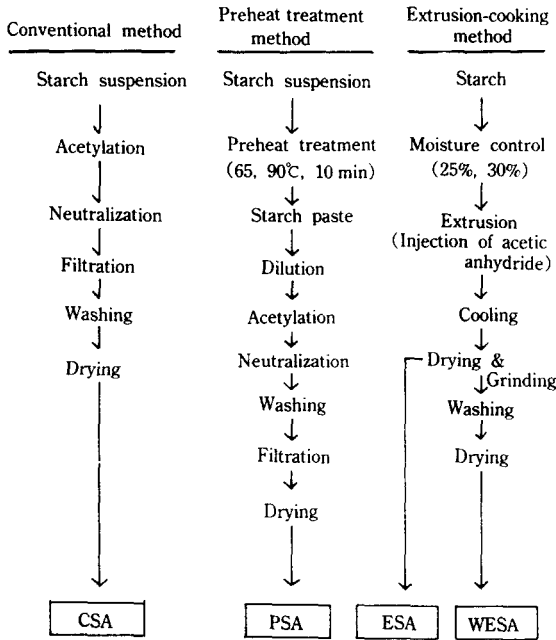


Fig. 2. Flow chart for starch acetates preparation by various methods

- CSA : Starch acetate prepared by conventional method
- PSA : Starch acetate prepared by preheat treatment method
- ESA : Starch acetate prepared by extrusion-cooking without washing
- WESA : Starch acetate prepared by extrusion-cooking with washing

% Acetyl =

$$\frac{[m(\text{Blank}) - m(\text{sample})] \times \text{normality of acid} \times 60}{\text{sample wt. (mg, dry basis)}} \times 100$$

$$DS = \frac{\% \text{ Acetyl} / 60}{(100 - \% \text{ Acetyl}) / 162}$$

초산전분의 이화학적 성질

초산전분의 색도는 Hunter Color difference meter (Model D25 A-2)로 측정하였고, DSC에 의한 호전 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⁽¹²⁾의 방법을 변형하여 전분농도 0.5%의 전분 paste를 40~95°C 범위로 가열하여 600 nm에서 흡광도를 측정하였다. 점도는 0.5 N-KOH 용액으로 알칼리 호화전분용액(4%)을 조제하여 Haake viscometer (Model RV-20)로 25°C에서 측

정하였고 점도특성값은 power law에 의해 계산하였다.

$$\tau = ar^b$$

여기서 a = 점조도지수, b = 유동거동지수, τ = 전단응력 (cP), $\dot{\gamma}$ = 전단속도(S⁻¹)이며, 겔보기점도는 전단속도 600 s⁻¹에서의 값을 나타내었다. 고유점도는 0.02~1.0% 범위의 알칼리 호화전분 용액을 Cannon-Fenske 모세관 점도계 (No. 50)로 25°C에서 측정 하였다. 전분입자의 구조관찰은 광학현미경 (Model : Nikon microphot-FX, Japan)을 사용하여 375배의 배율로 관찰하였다.

겔의 견고성 및 노화시간상수

Kim 등⁽¹³⁾의 방법에 따라 25% 농도의 전분겔을 조제하여 Rheometer (Model CR-1.10 K, Sun Scientific Co., Japan)로 견고성을 측정하여 Kim 등⁽¹⁴⁾이 사용한 Avrami식에 의하여 노화시간상수를 계산하였다.

결과 및 고찰

습식법에 의한 초산전분제조의 반응조건

pH

반응온도 35°C와 anhydrous glucose에 대한 무수초산의 비(AA/AG) 0.14에서 pH에 따른 치환도 변화를 살펴보았다(Fig. 3). pH 8.5에서 DS=0.048의 최고 치환도를 나타내었고 pH가 높아짐에 따라서 급격히 감소하는 경향을 보였는데 이는 아세틸화반응이 약알칼리성에서 반응성이 좋고⁽³⁾, 약알칼리성 이상의 영역에서 이미 형성된 에스터 결합이 쉽게 끊어진다는 보고⁽¹⁵⁾가 뒷받침되는 결과라 할 수 있겠다. 한편, 아세틸화반응은 전분의 종류와 반응온도에 따라 달라지는데, Chang 등⁽⁷⁾은 감자와 카사바전분으로 초산전분을 제조하였을 경우 최적 pH는 8.0~8.5 범위라고 본 연구결과와 유사한 보고를 하고 있다.

반응온도

아세틸화 반응온도에 따른 치환도 변화를 pH 8.5와 AA/AG=0.14 조건에서 살펴보았다(Fig. 4). 반응온도 35°C에서 DS=0.057의 최고 치환도를 보였는데 이는 슬러리상에서 아세틸화반응은 반응온도가 증가하면 무수초산의 반응성이 떨어짐과 동시에 온도가 상승함에 따라 전분슬러리의 팽윤으로 인한 점도증가로 본 실험에 사용한 반응기의 충분한 교반작용이 이루어지지 않은 것 때문으로 관찰된다.

무수초산 첨가량에 따른 치환도

Anhydrous glucose unit에 대한 무수초산의 첨가량비 (mole)에 따른 치환도 (Table 2)를 살펴보면 무수초산 첨가량이 0.03, 0.07, 0.14 및 0.20 mole로 변화함에 따라

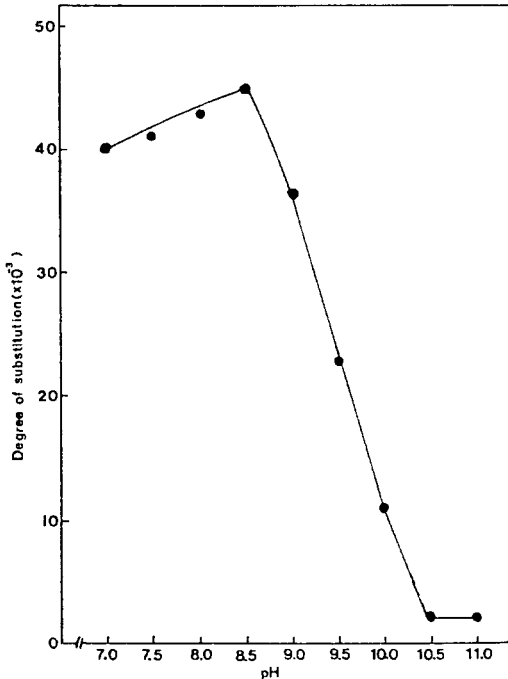


Fig. 3. Effect of the pH on the degree of substitution of starch acetate at temperature of 35°C
Molar ratio of acetic anhydride to anhydrous glucose unit is 0.14.

치환도는 각각 0.019, 0.039, 0.072 및 0.082로 증가되었다. 이 치환도는 시료내 아세틸 함량이 각각 0.64, 1.41, 2.60 및 2.94%에 해당하는 것으로서 무수초산을 0.125 ml/min의 유입속도로 0.72, 1.4, 2.7 및 4시간 반응시킨 결과이며 이론적 반응효율은 31.6%에서 20.5%로 감소하는 경향을 보였다.

그리고 무수초산 첨가량비를 0.14 mole로 하고 2.7시간 동안 최적반응조건에서 반응시키면 식품산업에서 최대 허용하는 아세틸 함량 2.5%를 함유하는 저치환 초산전분(DS<0.05)을 제조할 수 있었다.

예열처리와 Extrusion 공정에 의한 초산전분의 치환도

Table 3은 예열처리온도 65°C와 90°C에서 처리하여 아세틸화시킨 초산전분(PSA)과 extrusion 공정에 의해 제조한 초산전분(WESA)의 치환도를 나타낸 것이다. CSA 시료의 제조와 같게 동량의 무수초산을 반응시켜 예열처리를 65°C와 90°C에서 실시한 PSA 시료의 치환도가 각각 0.027 및 0.040 이었는데 이 값은 CSA 시료보다 낮은 치환도를 보이는 결과이다. 이러한 결과는 전분이 호화된 상태에서의 아세틸화반응 효율이 증가한다는 보고⁽¹⁶⁾와는 일치하지 않는 결과인데, 예열처리된 전분슬러리 용액의 경우 호화가 일어나 전분입자의 팽

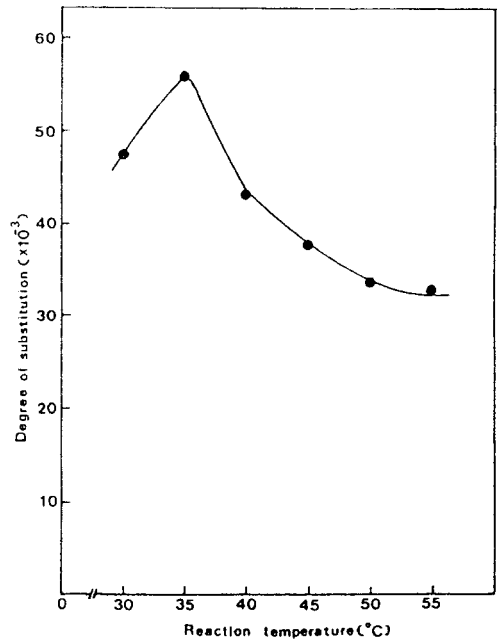


Fig. 4. Effect of the reaction temperature on the degree of substitution of starch acetate at pH 8.5
Molar ratio of acetic anhydride to anhydrous glucose unit is 0.14.

Table 2. Degree of substitution of corn starch acetate from different molar ratio of acetic anhydride(AA) to anhydrous glucose(AG) unit^{a)}

Starch acetate	Ratio (AA/AG)	DS	Theoretical acetylation efficiency(%)
CSA	0.03	0.019	31.6
	0.07	0.039	27.8
	0.14	0.072	25.7
	0.20	0.082	20.5

a) Reaction conditions : Starch concentration 300 g/l, pH 8.5, temperature 35°C

윤으로 인하여 높은 점성을 갖기 때문에 충분한 혼합을 해주지 못한 이유에서 오는 원인으로 해석된다. 90°C에서 예열처리한 PSA시료가 60°C에서 예열처리한 시료보다 높은 치환도를 보이는 것은 팽윤된 전분입자의 붕괴가 일어나 점도가 낮아져 65°C처리 시료보다는 반응시 양호한 혼합이 이루어졌기 때문으로 생각된다. Extrusion 공정에 의한 초산전분의 치환도를 살펴보면 원료수분 함량에 따른 차이는 크게 없었으나 CSA 시료보다 낮은 아세틸화 효율을 보이고 있다. 이는 무수초산과 전분의 아세틸화 반응에 있어서 접촉시간 즉, 체류시간이 짧은 관계로 반응접촉시간의 부족과 바렐내의 높은 온도로

Table 3. Effect of preheating temperature and extrusion-cooking on substitution of corn starch acetate at fixed molar ratio of acetic anhydride(AA) to anhydrous glucose(AG) unit

Starch acetate	Preheating temperature (°C)	Ratio (AA/AG)	DS ^{a)}	Theoretical acetylation efficiency(% ^{a)})
PSA	65	0.14	0.027	9.64
PSA	90	0.14	0.040	14.3
WESA-25	—	0.05	0.019	19.0
WESA-30	—	0.05	0.017	17.0

a) DS and acetylation efficiency of starch acetates produced by preheating method and extrusion cooking process, at fixed ratio of acetic anhydride to anhydrous glucose of 0.14 and 0.05, respectively

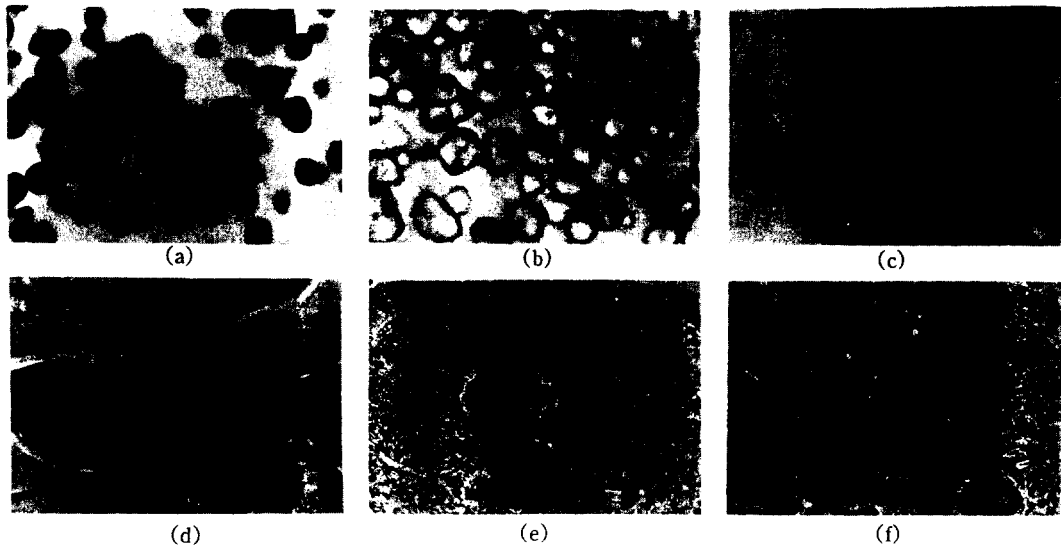


Fig. 5. Light microscopic views of (a) raw starch, (b) CSA(DS=0.072), (c) PSA at 65°C, (d) PSA at 90°C, (e) WESA(M.C. of raw material is 25%) and (f) WESA(M.C. of raw material is 30%)

무수초산의 분해가 일어났기 때문인 것으로 추측된다. 그러나 PSA 시료보다는 높은 아세틸화 효율을 보이고 있는데 이같은 사실은 extruder 내부에서의 screw 회전작용에 의한 혼합능력이 뛰어난 것에 기인되는 것으로 생각되며 결과적으로 아세틸화 반응은 전분과 acetate의 접촉이 중요한 인자로 생각된다.

초산전분의 입자구조

Fig. 5는 초산전분의 입자상태를 광학현미경으로 관찰하여 나타난 것인데 CSA 시료(DS=0.072)는 원료전분보다 상온에서 팽윤되어 입자크기가 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 변형전분은 생전분에 비해 팽윤시 granule이 파괴되더라도 아밀로오스의 exudation현상이 작아 팽윤력 또는 수분결합력이 커진다⁽¹⁵⁾. 90°C에서 예열처리한 PSA시료가 65°C에서 처리한 PSA 시료보다 입자가 많이 개열됨을 알 수 있는데 이는 옥

수수전분의 bursting temperature가 85~87°C 범위인 사실⁽¹⁶⁾과 관련지을 수 있겠다. Extrusion 공정에 의한 초산전분시료는 extrusion 중 열, 기계적 전단력 및 고압의 물리적 강도가 전분분자구조에 변형을 주어 입자가 완전히 붕괴되어진 것을 알 수 있었고, 수분함량 25%와 30% 시료가 붕괴정도의 차이를 보였는데 이러한 사실은 전분의 extrusion 중 구조변화는 수분과 압력의 영향에 의한 결과로 설명할 수 있다⁽¹⁷⁾.

초산전분의 색도변화

제조방법에 따른 초산전분의 색도를 Table 4에 나타내었는데, 원료전분과 비교해 볼 때 재래식방법과 예열처리에 의한 초산전분이 명도와 황색도가 감소하는 경향을 보였으며, 초산전분 extrudate와 Control extrudate를 비교할 때 원료수분 25%의 시료는 명도가 85.7에서 90.3으로 증가하였고, 황색도는 14.8에서 3.9로 감

Table 4. Effect of preparing method of starch acetate on the change in color and color difference

Sample	L ^{a)}	a ^{b)}	b ^{c)}	E ^{d)}
Raw-St.	91.4	-7.8	6.1	37.6
CSA	91.2	-6.1	3.0	36.8
PSA	85.0	-6.6	4.7	33.2
CON-25	85.7	-12.3	14.8	37.7
ESA-25	90.3	-6.2	3.9	36.1
WESA-25	88.2	-6.9	5.5	35.1
CON-30	84.8	-12.10	14.7	37.2
ESA-30	87.5	-7.3	6.5	34.8
WESA-30	87.9	-7.6	6.8	35.2

a) L=lightness, b) a=redeness, c) b=yellowness
 d) $E = \sqrt{(L-L')^2 + (a-a')^2 + (b-b')^2}$, ($L'=68.1$, $a'=21.0$, $b'=12.3$)

소하였으며, 수분 30%의 시료도 명도가 84.8에서 87.5로 증가했고 황색도는 14.7에서 6.5로 감소하였다. 그러나 aqueous methanol로 세척한 초산전분 extrudate의 경우 원료수분 25%의 시료는 aqueous methanol로 세척하지 않은 초산전분 extrudate보다 명도는 감소했고 황색도는 증가한 반면 30% 수분의 명도와 황색도에 있어 큰 차이를 보이지 않았다.

초산전분의 DSC 특성

Table 5는 초산전분과 원료전분의 DSC thermogram 으로부터 호화개시온도(T_0), 호화엔탈피(cal/g), 호화최고온도(T_m) 및 PHI(peak height index)를 6번 반복측정한 값을 평균하여 나타낸 것이다. CSA 시료의 경우 치환도가 0.019에서 0.082로 높아질수록 호화개시온도가 낮아지는 현상을 보였는데 이는 치환된 acetate group이 전분입자구조의 내부 결합력을 약하게 하는 반발력을 일으키기 때문이라고 하며⁽¹⁸⁾, Leach 등⁽¹⁹⁾도 옥수수 초산전분에 있어서 치환도가 증가함에 따라 호화온도가 낮아지는 연구결과를 보고하였다.

예열처리를 65°C에서 한 후 초산전분을 제조하였을 경우 호화개시 및 최고호화온도가 낮아 졌으며 호화엔탈피도 크게 감소하였다. 그러나 예열처리를 90°C에서 한 것과 extrusion 공정에 의해 제조한 초산전분의 경우는 endothermic peak를 보이지 않았는데 이러한 결과는 열처리 및 extrusion중 열 및 전단력에 의한 전분 입자의 호화 또는 덱스트린화에 기인한다고 한다.

초산전분의 유동특성

초산전분의 점성특성값을 Table 6에 나타내었다. 겔 보기점도는 원료전분, PSA 시료 및 CSA 시료의 순으로 큰 값을 보였고, PSA 시료가 CSA 시료보다 약간 높은 점도를 보였는데 이는 전분을 습열 처리할 경우 아밀로오스의 용해도가 증가하여 분산매의 점도가 증가한다는 사실⁽²¹⁾과 가열에 따른 옥수수전분의 겔보기점도의 증가는 팽윤된 입자의 용적률과 밀접한 관계가 있다는 보고⁽²²⁾로 설명할 수 있겠다. 반면 extrusion 공정에 의한 초산전분은 PSA 시료보다 낮은 겔보기점도를 보였으며 원료수분 함량 30%인 것이 25%인 것보다 높은 값을 보였다. 점조도지수 (a)는 일반적으로 농도의 영향을 크게 받으며 유체에 따라 농도특유의 함수로 나타내지는데⁽²³⁾, 위의 겔보기점도와 같은 경향으로 extrusion 공법에 의한 초산전분의 경우 원료수분 함량 30%와 25%에서 각각 0.3697 및 0.0298로 30%인 시료가 높았고, PSA 시료는 1.065로 CSA 시료의 0.6526보다 높았다. 유동거동지수 (b)는 extrusion 공정에 의한 초산전분이 뉴우튼유체 (b=1)에 접근하는 값을 보였다.

초산전분의 유동특성을 분자적 측면에서 관찰하기 위하여 초산전분과 원료전분의 고유점도를 Table 7에 나타내었다. 고유점도는 묽은 고분자용액의 용질분자 이동시 일어나는 내부 마찰이나 저항을 측정하여 상대적인 분자의 크기나 형을 판단하는 기준이 되는데 분자량, 사슬의 강직도, 용매의 성질 등에 좌우되며⁽²⁴⁾ 호화전분

Table 5. Enthalpies of gelatinization and endotherm characteristics of raw corn starch and starch acetates

Samples	ΔH (cal/g)	Endothermic temp.(°C)			PHI ^{d)}
		T_0 ^{a)}	T_m ^{b)}	T_e ^{c)}	
Raw st.	3.11	67.24	73.33	88.65	0.511
CSA					
DS 0.019	2.82	63.68	70.01	84.74	0.445
DS 0.039	2.76	61.17	69.91	84.06	0.409
DS 0.072	2.42	57.64	64.25	79.93	0.366
DS 0.082	2.11	54.36	61.50	79.73	0.296
PSA at 65°C	0.33	63.26	66.08	88.23	0.117

- a) Onset temperature
 b) Maximum temperature
 c) End temperature
 d) Peak height index

Table 6. Viscometric constant of raw starch and starch acetate suspension(4%)^{a)}

Samples	a ^{b)}	b ^{c)}	η ^{d)}
Raw-St.	1.5550	0.5775	89.4
CSA	0.6526	0.6752	83.2
PSA	1.065	0.6041	85.0
WESA-25	0.0298	0.8447	24.7
WESA-30	0.3697	0.7035	55.3

- a) All samples were gelatinized by treatment with 0.5 N KOH solution
- b) a : Consistency index
- c) b : Flow behavior index
- d) η : Apparent viscosity(cP) at shear rate 600 s⁻¹

Table 7. Intrinsic viscosities of raw corn starch and starch acetates^{a)}

Sample	Intrinsic viscosity (g/dl)
Raw-st.	1.44
CSA	1.29
PSA	1.26
WESA-25	1.15
WESA-30	1.37

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

액에서는 겔입자의 팽윤정도를 알 수 있다고 한다²⁵⁾. 원료전분의 고유점도는 1.44 g/dl이었고, CSA 시료는 1.298 g/dl, PSA 시료는 1.26 g/dl 그리고 extrusion 공정에 의한 초산전분은 원료수분함량이 25%와 30%일 때 각각 1.15 g/dl와 1.37 g/dl로 감소되었다. 이러한 고유점도값의 감소는 전분구조의 degradation에 기인하는 것으로 알려져 있다^(26,27).

초산전분의 투명도

초산전분 현탁액의 광투과도 변화를 Fig.6에 나타내었다. 전분은 일반적으로 호화가 일어남에 따라 투명한 용액이 되어 광투과도가 증가된다⁽²⁸⁾. 그림에서 알 수 있듯이 초산전분 모두 광투과율이 증가하는 현상을 보였는데 원료전분이 70℃ 정도에서부터 광투과율이 증가되는 반면에 CSA, PSA, WESA-25, WESA-30 모두 55~60℃의 낮은 온도에서부터 광투과도가 증가되었고 extrusion 공정에 의한 초산전분의 경우 수분함량이 낮은 것이 높은 것보다 높은 광투과율을 보였고 아세틸화시키지 않은 CON-30 extrudate는 큰 변화가 없었다. 이러한 광투과도의 증가는 초산전분내에 치환된 아세틸기가 전분분자 내에서 수소결합을 통하여 molecular segment의 회합을 방해하기 때문이며, 전분의 종류에 따라 광투과도의 차이가 큰데 이는 전분분자내의 내부결합에

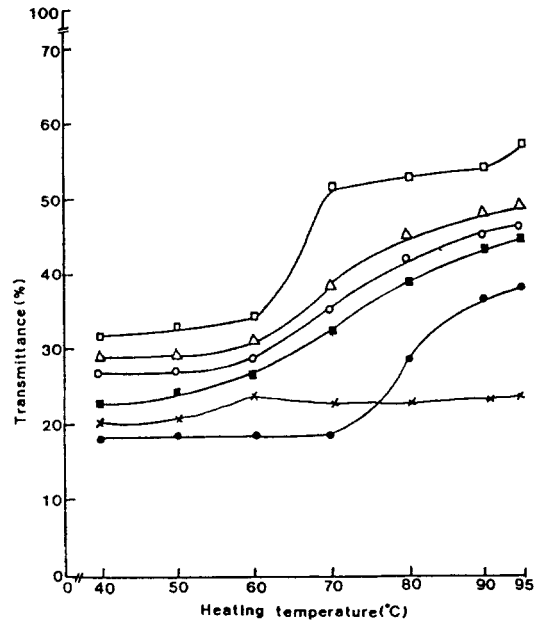


Fig. 6. Changes in translucency of starch acetate suspension(0.5%) in water

- : Raw st. ■—■ : CSA(DS=0.072)
- : PSA at 90℃, ×—× : CON-30
- △—△ : WESA(M.C. of raw material is 30%)
- : WESA(M.C. of raw material is 25%)

의해 결정되는 팽윤력의 차이에서 온다고 한다⁽²¹⁾. 또한 초산전분 extrudate의 투명도 증가현상은 extrusion 공정을 거치면서 기계적전단력에 의한 텍스트린화와 미세구조의 파괴가 복합적으로 일어난 결과라고 할 수 있겠다^(20,29).

초산전분 겔의 노화속도

전분 겔의 저장 중 강도변화를 측정하여 겔의 초기강도(E₀)와 limiting modulus(E_L) 값을 구하였고, Avrami 식으로부터 Avrami 지수(n)와 노화시간상수(1/k)를 구하여 Table 8에 나타내었다. 원료전분의 노화시간상수가 4.70일었고, CSA와 PSA 시료도 각각 5.07 및 5.63일로 원료전분보다 노화에 안정성을 보였다. 또한 extrusion 공정에 의한 초산전분도 미반응 acetate를 제거하지 않은 시료(ESA)가 수분함량 25%와 30%일 때 각각 6.81과 6.62일었고, 미반응 시약이 제거된 시료(WESA)도 수분함량 25%, 30%에서 각각 6.74와 6.56일로 CSA 및 PSA 시료보다 높은 노화시간상수를 보였다. 그리고 아세틸화시키지 않은 Control extrudate도 원료전분보다 높은 노화시간상수를 보인 사실로 미루어 보아 초산전분 extrudate의 노화에 관계하는 인자는 치환된 아세틸기와 extrusion의 영향이 동시에 관계하는 사실을 추측할 수

Table 8. Avrami exponent, time constant and firmness value for raw starch and starch acetates

Samples	$E_0^a)$	$E_L^b)$	$n^c)$	$1/k^d)$
Raw-St.	63.8	120.64	0.951	4.70
CSA	21.5	62.21	0.705	5.07
PSA	37.0	92.81	0.769	5.63
ESA-25	14.1	50.64	0.811	6.81
ESA-30	17.3	61.81	0.891	6.62
WESA-25	15.3	63.66	0.714	6.74
WESA-30	18.0	68.96	0.762	6.56
CON-25	25.6	119.70	0.896	6.55
CON-30	34.2	122.40	0.887	5.01

a) E_0 : Firmness of starch gel at 0 time

b) E_L : Limiting modulus

c) n : Avrami exponent

d) $1/k$: Time constant(day)

있다. 한편 Avrami 지수는 원료전분이 1에 가까운 0.951을 보였으나 다른 모든 시료는 이보다 약간 작은 값을 보였다.

요 약

옥수수전분을 무수초산과 아세틸화반응을 시켜 슬러리상태의 재래적인 방법과 예열처리에 의한 방법 및 extrusion 공정에 의하여 초산전분을 제조하여 이화학적 성질을 비교하였다. 재래적인 방법으로의 초산전분을 제조(CSA)할 경우 최고의 치환도를 갖는 반응 최적조건은 반응온도 35°C와 반응 pH 8.5이었다. Anhydrous glucose unit에 대하여 무수초산의 mole비를 0.03에서 0.2로 증가시킬 경우 최적조건에서의 치환도는 0.019에서 0.082로 증가한 반면 아세틸화반응 수율은 31.6%에서 20.5%로 감소되었다. 예열처리를 65°C와 90°C에서 처리하여 초산전분제조(PSA)시 치환도는 각각 0.027과 0.040이었다. Extrusion 공정에 의한 초산전분제조(WESA)시 치환도는 0.02이었다. 초산전분의 호화개시온도와 호화enthalpy는 치환도가 증가함에 따라 원료전분보다 낮아졌다. 모든 초산전분시료가 원료전분에 비하여 투명도가 증가되었고 색도에 있어서 명도는 감소되었고 황색도는 증가되었다. WESA 시료는 원료전분, CSA 및 PSA 시료에 비해 낮은 결빙기점을 보였으며 뉴우톤성 유체에 접근하였다. 고유점도는 CSA와 WESA 시료가 원료전분보다 낮았으나 PSA 시료는 약간 큰 값을 보였다. 초산전분겔의 노화시간상수는 모든 초산전분시료가 원료전분보다 큰 상수값을 보였다.

문 헌

1. Radley, J.A. : *Industrial uses of starch and its derivati-*

- ves.* Applied Science Pub. Ltd., London, p.51(1976)
2. Robert, H.J. : *Starch, Chemistry and Technology*, Vol. 1, chap. 19, Whistler, R.L. and Paschall, E.F.(ed), Academic press, New York, p. 440(1965)
3. Jetten, W., Stamhuis, E.J. and Joosten, G.E.H. : Acetylation of potato starch to a low degree of substitution *Starch*, 32(11), 364(1980)
4. Joosten, G.E.H., Stamhuis, E.J. and Roelceman, W.A. : Some aspects of the continuous production of low-acetylated potato starch. *Starch*, 34(12), 402(1982)
5. Lohumar, R. and Rist, C.E. : Acetylation of starch. *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 4298(1950)
6. Wurzburg, O.B. : Acetylation. In *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. 4, Whistler, R.L.(ed), Academic press, New York, p. 286 (1964)
7. Chang, S.M. and Lil, C.Y. : Preparation of some modified starches and their properties. *Bulletin of the Institute of Chemistry, Academia Sinica*, 28, 59(1981)
8. Katcher, J.H. and Dover, D. : Process for preparing an odor-free acetylated starch. *U.S. patent* 4, 238, 604 (1980)
9. Richard, D.H. and Roger, E. : Derivatization of starch. *U.S. patent* 4, 579, 944(1986)
10. Radley, J.A. : The manufacture of esters and ethers of starch. In *Starch Production Technology*, Applied Science Publishers, London, p.481 (1976)
11. Whistler, R.L. and Hilbert, G.E. : Mechanical properties of films from amylose, amylopectin, and whole starch triacetates. *Ind. Eng. Chem.*, 36, 796(1944)
12. Wilson, L.A., Birmingham, V.A., Moon, D.F. and Snyder, H.E. : Isolation and characterization of starch from mature soybeans. *Cereal Chem.*, 55, 661(1978)
13. Kim, S.K. and D' Appolonia, B.L. : Effect of pentosans on the retrogradation of wheat starch gels. *Cereal Chem.*, 54, 1(1977)
14. Kim, I.H. and Kim, S.K. : Effect of phosphate differing in P_2O_5 contents on firming rate of cooked rice. *Cereal Chem.*, 61, 91(1984)
15. Wurzburg, O.B. : *Modified starches properties and use.* CRC press, p.98 (1987)
16. O'dell, J. : The use of modified starch in food industry. In *Polysaccharides in Food*, Blanshard, J.M.V. and Mitchell, J.R.(ed), Butterworths Press, Lonon, p. 171 (1979)
17. Davidson, V.J., Paton, D., Diosady, L.L. and Larocque, G. : Degradation of wheat starch in a single screw extruder : Characteristics of extruded starch polymers. *J. Food Sci.*, 49, 453(1984)
18. Wootton, M. and Bamunuarachchi, A. : Application of

- differential scanning calorimetry to starch gelatinization. I. Commercial native and modified starches. *Starch*, 31, 201(1979)
19. Kulp, K. and Lorenz, K. : Heat-moisture treatment of starches. I. Physicochemical properties. *Cereal Chem.*, 58, 46(1981)
 20. Gomez, M.H. and Aguilera, J.M. : A physicochemical model for extrusion of corn starch. *J. Food Sci.*, 49, 40(1984)
 21. Leach, H.W., McCowen, L.D. and Schoch, T.J. : Structure of starch granule. I. Swelling and solubility pattern of various starches. *Cereal Chem.*, 36, 534(1958)
 22. Christanson, D.D. and Bagley, E.B. : Apparent viscosity of dispersions of swollen corn starch granules. *Cereal Chem.*, 60, 116(1983)
 23. 이신영 : 쌀전분 수용액계의 레올로지 특성. 연세대학교 박사학위논문 (1982)
 24. Lannay, B., Doublier, J.L. and Cuvelier, G. : Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. In *Functional properties of food macromolecules*. Mitchell, J.R. and Ledward, D.A.(ed), Elsevier Applied Science Publisher, London, p. 1 (1986)
 25. Elfak, A.M., Pass, G., Phillips, G.O. and Morley, R.G. : The viscosity of dilute solutions of guar and locust bear gum with without added sugar. *J. Sci. Food Agri.*, 28, 895(1977)
 26. Colonna, P., Doublier, J.L., Melcion, J.P., de Monredon, F. and Mercier, C. : Extrusion cooking and drum drying of wheat starch. I. Physical and macromolecular modification. *Cereal Chem.*, 61, 538(1984)
 27. Colonna, P. and Mercier, C. : Macromolecular modifications of manioc starch components by extrusion-cooking. *Carbohydrate polymers*, 3, 87(1983)
 28. Wootton, M. and Chaudhry, M.A. : A gelatinization and *in vitro* digestibility of starch in baked products. *J. Food Sci.*, 45, 1783(1980)
 29. Kim, K. and Handy, M.K. : Depolymerization of starch by high pressure extrusion. *J. Food Sci.*, 52, 5(1987)
-
- (1990년 6월 14일 접수)