

Propylene Oxide로 하이드록시프로필화시킨 감자 전분의 이화학적 특성

배수경 · 이선자 · 김미라
경북대학교 식품영양학과

Physicochemical Properties of Potato Starches Hydroxypropylated with Propylene Oxide

Soo-Kyung Bae, Sun-Ja Lee and Mee-Ra Kim

Department of Food Science and Nutrition, Kyungpook National University, Teagu

ABSTRACT

Physicochemical properties of potato starches with degree of substitution of 0~0.2645 hydroxypropylated with propylene oxide were examined. Hydroxypropyl group content of the starch was proportional to propylene oxide concentration. Water binding capacity increased but pH decreased with the increase of degree of substitution. Blue value and iodine absorption property decreased with the increase of hydroxypropylation. Differential scanning calorimeter showed that hydroxypropylation lowered the gelatinization temperature of the starch. Relative crystallinity in X-ray diffraction patterns decreased and starch granule observed by scanning electron microscopy was destroyed by hydroxypropylation. This result implied that high level hydroxypropylation affected the crystal region as well as amorphous region of starch.

Key words: hydroxypropylation, potato starch, propylene oxide, physicochemical property.

I. 서론

감자는 75%정도의 전분을 함유하고 있으며 감자 전분은 높은 점도, 우수한 필름 형성력과 결합력, 낮은 호화온도 등 독특한 성질을 가지고 있어 다양한 용도에 사용되고 있다^{1), 2)}. 식품산업에서는 전분을

각 목적에 따라 더욱 용이하게 사용하기 위하여 전분을 변형시켜 이용하기도 한다. 변형전분의 하나인 하이드록시프로필화 전분에 대한 연구도 수행되어 왔는데 하이드록시프로필화에 의해 전분의 보존성, 냉동과 해동에 대한 안정성, 냉수에서의 팽윤성 등이 향상되는 것으로 보고되었다³⁾. 전분을 하이드록시프로필화시키면 하이드록시프로필기에 의해

이 연구는 1995년 농림수산특정연구과제 연구비에 의해 수행되었습.

전분입자를 유지하는 내부결합구조가 약해지거나 변형되어 호화온도가 낮아지고 노화는 억제된다.³⁾

⁵⁾ 또한 하이드록시프로필기의 친수성으로 인해 냉동과 해동전환시 분리나 이장현상(synersis)으로부터 수분을 보유하여 냉동과 해동에 대한 안정성을 가지며 노화가 지연되는 특성을 가지고 있어 식품산업에서 유용하게 이용되고 있다^{3), 6), 8)}. 하이드록시프로필화 전분은 투명성과 유연성 등 독특한 성질을 가지고 있어 식품산업이외에 제지와 직물 산업에도 이용되며, 접착성 및 용해성이 있어 접합제의 제조에도 사용되고 있다³⁾. 또한 최근에는 생분해성 플라스틱 재료로서 하이드록시프로필화 전분의 이용이 시도되고 있다⁹⁾.

전분은 급원마다 성질이 매우 다양하므로 전분 종류에 따라 변형전분의 성질도 매우 달라진다. 변형전분의 이용을 확대하기 위해서는 전분 종류에 따른 보다 많은 연구가 수행되어야 할 것이다. 현재까지 옥수수나 밀 전분의 하이드록시프로필화에 대한 연구는 많이 수행되어 왔으나 감자 전분의 하이드록시프로필화에 대한 연구는 미흡한 형편이므로 본 연구에서는 propylene oxide를 처리하여 제조한 하이드록시프로필 감자 전분의 이화학적 특성을 조사하였다.

II. 재료 및 방법

1. 하이드록시프로필화 감자전분의 제조

감자 전분은 Junsei Chemical Co.(Tokyo, Japan) 제품을 구입하여 사용하였다. 하이드록시프로필화 전분은 Wootton 및 Manatsathit¹⁰⁾의 방법에 의하여 제조하였다. 즉, 감자 전분 300 g과 물 426 ml를 현탁시켜 40℃로 유지하며 Na₂SO₄ 45 g을 천천히 용해시키고 1N NaOH로 현탁액의 pH를 11.5로 조정하였다. 여기에 propylene oxide를 전분에 대해 각각 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0% 첨가시켜 마개를 막은 후 40℃ 항온수조에서 교반하며 40시간 동안 반응시켰다. 1N HCl로 용액의 pH를 5.0으로 조정 한 후 아스피레이터 장치를 이용하여 여과지(Toyo, No. 2)를 통과시켰다. 전분을 회수하고 1/의 물에 현탁시키는 수세과정을 3번 반복하여 전분을 충분

히 세척, 탈수시킨 후 40℃ 건조기에서 건조시킨 뒤 분쇄하여 100 mesh체를 통과시켰다.

2. 전분의 하이드록시프로필기 정량

전분의 하이드록시프로필기의 정량은 Johnson 등¹¹⁾의 방법에 따라 ninhydrin 발색법을 사용하였고 Spectrophotometer을 이용하여 590nm에서 흡광도를 측정하였다. Propylene glycol 표준용액으로 표준곡선을 작성하고 factor 0.7763을 곱해 하이드록시프로필기로 환산하여 치환도(DS ; degree of substitution)를 산출하였다.

3. 전분용액의 pH, 색차

5%(V/V) 전분 용액을 만들어 pH를 측정하였고, 전분의 색차는 색차계(Model whiteness checker RF-1, Nippon Denshoku Kogyo Co., Japan)를 이용하여 L, a, b 값을 측정하였다.

4. 물결합력

Medcalf 및 Gilles¹²⁾의 방법을 수정하여 물결합력을 측정하였다. 2 g의 시료에 40 ml의 증류수를 가하고 자석 교반기를 이용하여 1시간 동안 저어준 다음 2000 rpm의 속도로 15분 동안 원심분리하였다. 원심분리관을 하루동안 4℃에서 방냉한 후 1분간 거꾸로 세워 상등액을 제거하고 침전된 전분의 무게를 측정하여 처음 시료량과의 중량비로 물결합력을 계산하였다.

5. 칭 가

Gilbert 및 Spragg¹³⁾의 방법에 따라 칭가를 측정하였다. 시료 200 mg에 100 ml 증류수를 가하고 90℃에서 45분간 호화시킨 뒤, 이 용액 1 ml를 50 ml 메스 플라스크에 취하여 1N NaOH 용액 0.5 ml를 가한 다음 끓는 수조에서 3분 동안 가열한 후 방냉하였다. 여기에 1N HCl 0.5 ml를 가하고 다시 potassium hydrogen tartarate 0.09 g을 넣은 뒤 증류수를 가해 총량이 약 45 ml가 되도록 희석하였다. 요오드 용액 (2 mg I₂/ml, 20 mg KI/ml) 0.5 ml를 가하고 메스 플라스크의 지시선까지 증류수로 채워 20분간 발색시킨 것을 Spectrophotom-

eter(Beckman DU-650)로 680nm에서 흡광도를 측정하여 첨가를 구하였다.

6. 호화특성

밀봉가능한 알루미늄팬(hermetic aluminum pan)에 전분과 증류수를 1:2의 비로 넣고 밀봉한 후 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, Rheometric Scientific SP+, U.K)를 이용하여 30℃부터 120℃까지 분당 10℃의 속도로 가열하면서 흡열피크를 얻어 호화개시온도, 호화온도, 호화엔탈피를 측정하였다.

7. 요오드 흡착 특성

전분 100 mg에 에탄올 1 ml와 증류수 10 ml를 넣어 현탁시킨 후 10% NaOH 2 ml를 넣고 냉장고에서 12시간 방치시켰다. 여기에 증류수 약 50 ml를 붓고 1N HCl로 중화시킨 후 전체 부피를 100 ml로 맞추었다. 이 용액 5 ml를 취하여 여기에 요오드용액 (2 mg I₂/ml, 20 mg KI /ml) 5 ml를 가하고 500 ml로 정용한 후 Spectrophotometer (Beckman DU-650)를 사용하여 500~700nm에서 흡광도를 측정하였다.

8. X-선 회절도 분석

X-선 회절도는 X-선 회절기(Philips, X'pert PW3710, Nedalland)를 이용하여 target: Cu-k α , scanning speed: 0.04°/s, voltage: 30kV, current: 20mA의 조건으로 회절각도 2 θ : 5~40°까지 회절시켜 분석하였다.

9. 전분 입자의 형태

전분 입자의 형태를 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 700배 확대비율로 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 감자 전분의 하이드록시프로필기 정량

하이드록시프로필화시킨 감자 전분의 하이드록시프로필기 함량은 Table 1과 같다. Propylene ox-

ide 첨가량이 0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0%일때 치환도는 각각 0, 0.0485, 0.1092, 0.1300, 0.2645으로서 propylene oxide 첨가량이 증가할수록 치환도가 비례적으로 증가되었다($r^2=0.93$). 이를 옥수수 전분의 하이드록시프로필화에 대해 실험한 연구¹⁴⁾와 비교해볼 때, propylene oxide를 동량 사용한 경우 옥수수 전분보다 감자 전분에서 치환도가 높게 나타나 하이드록시프로필기의 치환이 감자 전분에서 더 용이하게 일어났음을 알 수 있었다.

2. 전분용액의 pH, 색차

감자 전분의 pH는 치환도가 증가할수록 약간 낮아졌다(Table 2). 색차는 하이드록시프로필화 전분이 무처리 전분보다 L값이 다소 높아 하이드록시프로필 처리에 의해 전분의 백색도가 약간 증가함을 알 수 있었다(Table 2). 그러나 하이드록시프로필화 전분들간의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았으며 a, b 값은 전분간의 차이가 별로 없어 치환정도는 색차에 크게 영향을 미치지 않는것으로 나타났다.

3. 물결합력

무처리 전분과 하이드록시프로필화 전분에 대한 물결합력은 Table 2와 같다. 하이드록시프로필기에 의한 치환도가 증가할수록 물결합력이 증가하는 경향을 보였으며, 특히 DS 0.2645 전분은 매우 높은 물결합력을 나타내었다. 이 결과는 옥수수 전분의 하이드록시프로필화시 DS 0.07까지는 물결합력이 감소하다가 그 이상의 치환도에서는 물결합력이 증

Table 1. Hydroxypropyl group content and degree of substitution in hydroxypropylated potato starches

Propylene oxide concentration(%)	HP ¹⁾ (%)	DS ²⁾
0	0	0
2.5	1.7088	0.0485
5.0	3.7625	0.1092
7.5	4.4486	0.1300
10.0	9.2363	0.2645

¹⁾ HP : hydroxypropyl group

²⁾ DS : degree of substitution

Table 2. Some physicochemical properties of hydroxypropylated potato starches

Physicochemical properties	DS ¹⁾ of potato starches					
	0	0.0485	0.1092	0.1300	0.2645	
pH	6.36	6.32	6.29	6.14	6.08	
Color	L	92.1	93.5	93.5	93.3	93.8
	a	1.3	1.5	1.5	1.2	1.2
	b	1.7	1.3	1.5	1.2	1.2
Water binding capacity	181.2	195.0	210.0	220.0	339.2	
Blue value	0.3986	0.3056	0.2814	0.2496	0.2230	

¹⁾ DS: degree of substitution

Table 3. DSC characteristics of hydroxypropylated potato starches

Physicochemical properties	DS ¹⁾ of potato starches				
	0	0.0485	0.1092	0.1300	0.2645
T _O (°C) ²⁾	59.07	54.41	53.29	52.56	52.94
T _P (°C) ³⁾	63.89	59.07	58.90	58.06	58.01
ΔH _G (mcal/mg) ⁴⁾	4.05	3.02	2.08	2.85	2.73

¹⁾ DS: degree of substitution

²⁾ TO: Onset temperature

³⁾ TP: Peak temperature

⁴⁾ ΔHG: Enthalpy of gelatinization

가하였다는 Wootton 등¹⁰⁾의 보고와는 다소 차이가 있는 것으로 이는 치환된 하이드록시프로필기에 의해 친수성이 증가되었고 감자 전분이 친수성 인을 상당량 함유하고 있으며 입자 크기도 옥수수 전분에 비해 커서 입자와 입자 사이의 공간이 증가되어 물 결합력이 높아졌기 때문이라고 사료된다.

4. 칭 가

하이드록시프로필화 감자 전분의 칭가는 치환도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다(Table 2). 이러한 치환도 증가에 따른 칭가의 감소 경향은 육 등¹⁴⁾의 결과와 일치하는 것으로 하이드록시프로필화에 의해 전분구조가 변형되어 요오드와 결합할 수 있는 나선형 구조의 아밀로오스 함량이 감소되었기 때문으로 생각된다.

5. 호화 특성

시차주사열량계로 측정된 하이드록시프로필화 감자 전분의 호화양상은 Table 3과 같다. DSC

thermogram의 첫번째 흡열 피크는 호화 상전이 현상을 나타내는 부분으로 58~63°C 근처에서 나타났다. 호화개시온도는 52~59°C 이었고 호화 엔탈피는 2.08~4.05 kcal/mg으로 나타났으며, 무처리 전분은 하이드록시프로필화 전분에 비해 호화개시온도, 호화최대온도, 호화엔탈피가 높았다. 이 결과는 하이드록시프로필화 옥수수 전분에서 치환도가 증가함에 따라 호화온도가 감소했다는 Wootton 등¹⁵⁾의 보고와 일치하였으며, 쌀을 하이드록시프로필화시켰을 때 호화온도가 62°C에서 50°C로 급격히 감소했다고 보고한 육 등¹⁶⁾의 결과와 일치하는 것으로 세 종류의 전분에서 모두 하이드록시프로필화에 의해 전분의 호화온도가 낮아지고 있음을 확인할 수 있었다. 하이드록시프로필화 전분에서 치환도가 증가할수록 호화개시온도가 낮아지고 호화엔탈피가 감소하는 것은 하이드록시프로필기의 치환으로 인해 전분 입자를 유지하는 내부결합이 약해진 것에 기인하는 것으로 보인다.

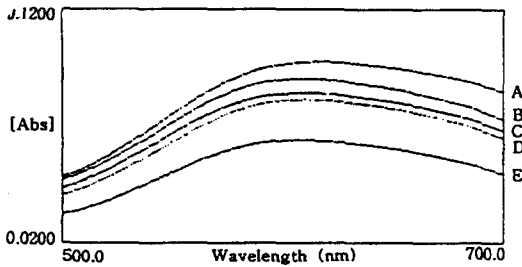


Fig. 1. Iodine absorption spectrum of hydroxypropylated potato starches
 A, DS 0.0000; B, DS 0.0485; C, DS 0.1092;
 D, DS 0.1300; E, DS 0.2645

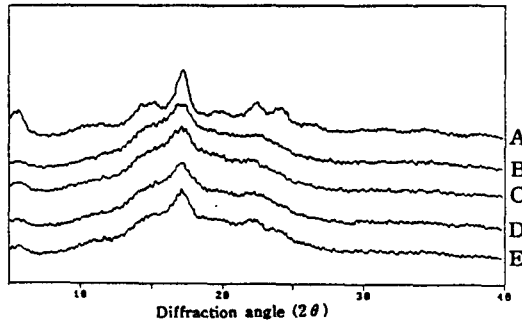


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hydroxypropylated potato starches
 A, DS 0.0000; B, DS 0.0485; C, DS 0.1092;
 D, DS 0.1300; E, DS 0.2645

6. 요오드 흡착 특성

감자 전분의 요오드 흡착곡선이 Fig. 1에 나타나 있다. 이들 전분의 최대흡수파장을 보면, 하이드록시프로필화에 의해 최대흡수파장이 낮아져 무처리 전분(A)은 620nm 부근에서 최대흡수파장을 나타

낸 반면 하이드록시프로필화 전분들은 모두 610nm 근처에서 최대흡수파장을 보였다. 또한 치환도가 증가함에 따라 흡착강도가 낮아졌는데 이는 El-Hinnawy 등¹⁷⁾이 전분의 요오드 흡착은 나선형 아밀로오스의 평균길이와 결정성 정도에 영향을 받는다고 한 보고에 근거하여 치환도가 높아질수록 요오드를 싸고 있는 나선형 아밀로오스 구조가 많이 파괴되어 요오드와 아밀로오스의 친화성이 낮아졌기 때문이라고 생각되었다.

7. X-선 회절도

하이드록시프로필화 감자 전분은 2θ 5.7, 14.1~14.4, 17.1~17.4, 22.1~22.6 등에서 피크가 나타나 Zobel¹⁸⁾의 X-선 회절에 의한 전분의 분류에 따라 전형적인 B형으로 분석되었다(Fig. 2). 하이드록시프로필화 감자 전분의 X-선 회절양상을 살펴보면, DS 0에서와 DS 0.0485~0.2645에서의 X-선 회절양상에는 차이가 있어 하이드록시프로필화 전분에서는 2θ 5.7, 17.1~17.4, 22, 24 근처에서 피크가 약해지는 것이 관찰되었다. Komiya 등¹⁹⁾의 방법에 따라 측정된 무처리 전분에 대한 하이드록시프로필화 전분의 상대적 결정화도는 감소하는 경향을 보였다(Table 4). French²⁰⁾와 Robin²¹⁾은 전분의 결정성은 짧은 사슬들이 평행하게 집합체를 이루기 때문에 생기고 시간간 결정성의 차이는 주로 아밀로펙틴때문이라고 하였다. 본 실험에서 나타난 X-선 회절양상과 전분의 상대결정화도 감소를 볼때 하이드록시프로필화가 전분 입자의 무정형부분 이외에 결정성 영역에도 영향을 주었다고 추정되었다.

8. 전분 입자의 형태

주사 전자 현미경에 의해 관찰되어진 하이드록시

Table 4. Relative crystallinity of hydroxypropylated potato starches

Physicochemical properties	DS ¹⁾ of potato starches				
	0	0.0485	0.1092	0.1300	0.2645
Crystallinity (Ac ²⁾ / (Ac+Aa ³⁾)	0.4129	0.3667	0.3430	0.3290	0.3279

¹⁾ DS: degree of substitution

²⁾ Ac: crystalline area

³⁾ Aa: amorphous area

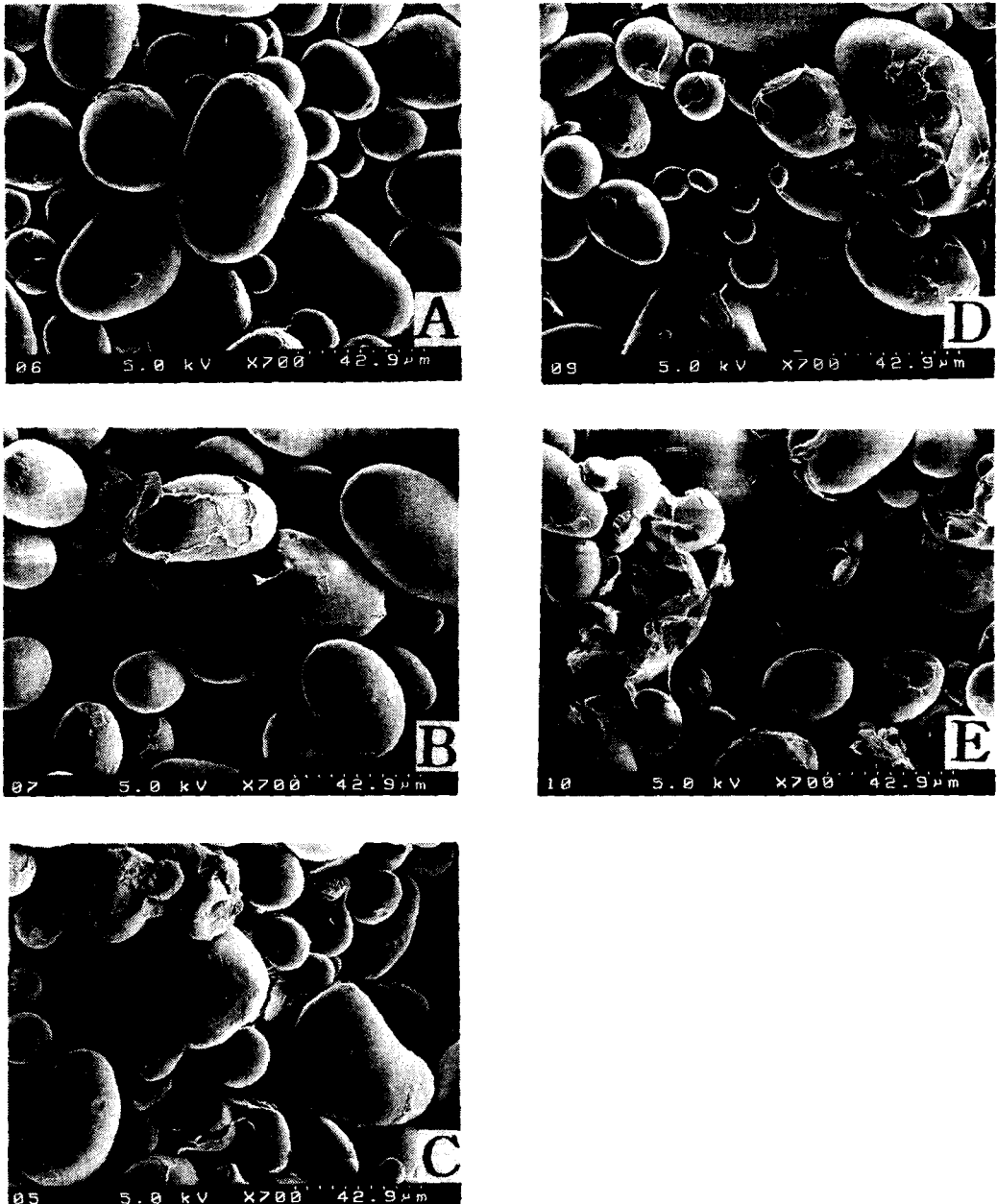


Fig. 3. Scanning electron micrographs ($\times 700$) of hydroxypropylated potato starches.
 A, DS 0.0000; B, DS 0.0485; C, DS 0.1092; D, DS 0.1300; E, DS 0.2645

프로필화 전분의 입자 형태가 Fig. 3에 나타나 있다. DS 0(A)에 비해 치환도가 높아질수록 전분 입

자 형태의 파괴가 심하게 일어났는데, DS 0.0485 (B)에서는 표면이 경미하게 거칠어졌으나 DS 0.

1092(C)부터는 전분 입자가 파괴되기 시작하였고 DS 0.2645(E)에서는 심한 파괴가 일어나 입자의 일부는 붕괴된 모양을 볼 수 있었다. 따라서 하이드록시프로필기의 치환도가 높아질수록 전분 입자의 붕괴는 표면에서 내부로 심화되어지는 것을 확인할 수 있었다.

IV. 요약

Propylene oxide와 반응시켜 치환도가 0~0.2645 되는 하이드록시프로필화 감자 전분을 제조하여 이화학적 성질들을 측정하였다. 전분의 하이드록시프로필기 함량은 propylene oxide의 농도에 비례하였다. 하이드록시프로필화 감자 전분의 물결합력은 치환도가 증가할수록 증가하였고 pH는 치환도가 증가할수록 감소하였다. 첨가와 요오드 흡착 강도는 치환도가 증가할수록 감소하였다. 시차주사열량계에 의한 호화양상에서는 하이드록시프로필화에 의해 전분의 호화온도가 낮아지는 것으로 나타났다. 하이드록시프로필화에 의해 전분의 상대 결정화도는 낮아졌고, 전분 입자가 파괴되었음이 X-선 회절도와 주사전자현미경으로 각각 관찰되었다. 이것은 고농도의 하이드록시프로필화가 전분의 무정형 부분뿐만 아니라 결정성 영역에까지 영향을 주었음을 의미하였다.

VI. 참고문헌

- Whistler, R. L., Bemiller, J. N. and Paschall, E. F. : Starch. Chemistry and Technology, 2th edition, Academic press, Inc., pp. 481-487, 1984.
- Willigen, A. : Potato starch, In Methods in Carbohydrate Chemistry, Whistler, R. L. (ed) Vol. 4 pp. 9-13, 1964.
- Tuschhoff, J. V. : Hydroxypropylated Starches. In Modified Starches: Properties and Uses, Wurzburg, O. B.(ed), CRS press, Florida, pp. 92-95, 1987.
- El-Hinnawy, S. I., El-Saied, H. M., Fahmy, A., El-Shirbeeny, A. E. and El-Sahy, K. M. : Viscosity and gelatinization characteristics of hydroxyethyl starch. St rke, 34:112, 1982.
- Fleshe, G. : Chemical modification and degradation of starch. Ch. 4. In Starch. Conversion. Technology, G. M. A. Van Beynum and J. A. Roels (ed.), Marcal Dekker, Inc., New York, p. 94, 1985.
- Marrs, W. M. : Scientific and Technical Surveys No. 85, British Food Manufacturing Industries Research Association, 1975.
- Smith, P. S. : Food Carbohydrates, Ed. D. K. Lineback and G. E. Inglett, AVI Pub. Co., Westport, Conn, p. 237, 1982.
- Radley, J. A. : Examination and Analysis of Starch and Starch Products. Ed. J. A. Radley, App. Sci. Pub., Essex, England, 1976.
- Altieri, P. and Lacourse, N. : Starch-Based protective loose fill material. Proceeding of Corn Utilization Conference IV, 1991.
- Wootton, M. and Manatsathit, A. : The influence of molar substitution on the water binding capacity of hydroxypropyl maize starches. St rke, 35:92, 1983.
- Johnson, D. P. : Spectrophotometer determination of the hydroxypropylation group in starch ethers. Anal. Chem., 41:859, 1969.
- Medcalf, D. G. and Gilles, K. A. : Wheat starches. I. Comparison of physicochemical properties. Cereal Chem., 42:558, 1965.
- Gilbert, G. A. and Spragg, S. P. : Iodometric determination of amylose, In Methods in Carbohydrate Chemistry. Whistler, R. L.(ed), Academic Press, New York, N. Y, Vol. 4, p168, 1964.
- 육철, 백운화, 박관화 : 하이드록시프로필화 옥수수 전분의 이화학적 특성. 한국식품과학회지, 23:175, 1991.
- Wotton, M. and Manatsathit, A. : The infl-

- uence of molar substitution on the gelatinization of hydroxypropyl maize starches. *Stärke*, 36:207, 1984.
16. Yook, C., Pek, U. H. and Park, K. H. : Gelatinization and retrogradation characteristics of hydroxypropylated and cross-linked rices. *J. Food Sci.*, 58:405, 1993.
 17. El-Hinnawy, S. I., Fahmy, A., El-Saied, H. M., El-Shirbeeney, A. F. and El-Sahy, K. M. : Preparation and evaluation of hydroxyethyl starch. *Stärke*, 34:65, 1982.
 18. 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, p109, 1964.
 19. Komiya, T., Yamada, T. and Nara, S. : Crystallinity of acid treated corn starch. *Stärke*, 39:308, 1987.
 20. French, D. : Fine structure of starch and its relationship to the organization of starch granules. *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, 19:8, 1972.
 21. Robin, J. P., Mercier, C., Charbonniers, R. and Guilbort, A. : Lintnerized starches, Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chem.*, 51:389, 1974.
-
- (1997년 10월 15일 접수)