

치환도별 양이온성 옥수수전분의 물리화학적 특성

강병선¹ · 조석철*

¹천안연암대학 친환경원예과, 서원대학교 식품영양학과

Physicochemical Characteristics of Cationic Corn Starch with Various Degree of Substitution

Byung-Sun Kang¹ and Seok-Cheol Cho*

¹Department of Eco-Friendly Horticulture, Cheonan Yonam College University
Department of Food and Nutrition, Seowon University

Abstract

Cationic starch is widely used in the paper-making process as a wet-end additive to improve sheet strength and to provide better retention of fines as well as fillers. Cationic starches of different origins are available with various degree of substitution (DS). The physicochemical properties of cationic corn starches are characterized as having degree of substitution that range from 0.02 to 0.06. With the increase of DS, the water holding capacity of cationic starch increased to more than three times that of a natural starch. On the other hand, iodine absorption ability decreased as DS increases, possibly because the intensity of starch granules decreased, although the X-ray diffraction pattern displayed little changes in the peak intensity of the cationic corn starch. This suggested that the decreased integrity of starch granules was due to the substitution of cationic groups concentrated in the amorphous region. Rheological characterization showed that 1% gelatinized cationic corn starch was a pseudoplastic fluid, whereas natural corn starch was a Newtonian fluid. The viscosity of the cationic corn starch increased with increments in the DS, but decreased with rising electrical conductivity of the solution. The viscosity was proportional to the DS at a constant shear rate and swelling power sharply increased around the gelatinization temperature region.

Key words: cationic starch, degree of substitution, holding capacity, iodine absorption ability, pasting property

서 론

전분은 자연계에 가장 풍부하게 존재하는 대표적인 고분자 물질의 하나로 식품업계는 물론 제지산업 등의 산업계에서도 다양한 용도로 활용되고 있는 중요한 자원이다(Wuzburg, 1986a; Taizo, 1990). 전분입자를 둘러싸는 어떤 형태의 막도 존재하지 않으나 전분입자들은 직접 또는 물분자 등을 통한 수소결합에 의해서 강하게 결합되어 일정한 형태의 미셀(micelle)을 형성하고 있는 것으로 알려져 있다(Leach et al., 1962; Biliaderis et al., 1981; Gallant et al., 1997).

전분은 천연상태로 사용되는 경우가 많으나 목적에 따라서는 변성전분의 형태로 사용된다(Wuzburg, 1986b). 변성전

분이란 천연전분을 화학적, 물리적 및 효소적인 방법 등을 통하여 성질을 변화시킨 것으로 pregelatinized starch, 산 및 열처리 분해전분, cross-linked starch, stabilized starch 등으로 분류하며 그 중에서 화학적인 변성은 대부분 전분현탁액 상태에서 NaOH 또는 HCl을 촉매로 하여 전분의 hydroxyl기와 결합할 수 있는 반응시약들을 첨가하면서 진행된다.

NaOH를 촉매로 하여 etherification반응에 의하여 제조되는 양이온성전분은 1957년 처음으로 특허를 받은 후(Cardwell & Wuzberg) 1980년대부터 사용량이 증가하였다. 양이온성전분의 가장 큰 유용성은 음이온기를 띠는 물질과의 친화력으로 제지공정 중에 펄프와 함께 첨가되어 종이의 질을 향상시킬 뿐만 아니라 보류도를 높이고 탈수속도를 증가시키는 등의 공정개선 효과를 나타낸다(Nachtergaele, 1989).

양이온성전분은 수용액상에 전분입자를 분산시켜 제조하는 water-slurry cationization, 알코올 등의 용매상에서 반응하는 solvent cationization(Kweon et al., 1996), 용매가 존재하지 않는 상태에서 활성화된 반응시약을 첨가하여 반응하는 dry cationization(Hellwig et al., 1992) 등 다양한 방

*Corresponding author: Seok-Cheol Cho, Department of Food and Nutrition, Seowon University, 377-3 Musimseoro, Heungdeok-gu, Cheongju, Chungbuk 361-742, Korea
Tel: +82-43-299-8748; Fax: +82-43-299-8740
E-mail: cscho@seowon.ac.kr
Received March 26, 2013; revised April 19, 2013; accepted May 1, 2013

법으로 제조되고 있으나 ethanol이 생산되지 않는 국내의 상황에서 solvent cationization은 공정비용이 높고, dry cationization은 불순물의 잔류(Vihervaara et al., 1990) 및 품질관리가 어려운 문제가 있다. 따라서 국내에서 양이온성전분을 산업적인 규모로 생산하기 위한 적당한 방법은 water-slurry process로 판단된다.

다양한 치환도의 양이온성전분이 제지공정에 적용된다 (Georgeson, 1986; Procter, 1991; Glittenberg & Becker, 1997). 백상지 및 복사지 등에는 치환도 0.025 수준의 양이온성전분이 사용되고 있으나 제지공정 중에 사용되는 공정수의 사용량이 제한됨에 따라 공정수의 전기전도도 및 음이온성 trash가 증가하는 상황에서는 음이온기를 보유하는 pulp와의 결합을 방해받기 때문에 공정 중에 첨가되는 효과를 충분하게 발휘하지 못하는 실정이다(Beaudoin et al., 1995; Barret, 1997).

본 연구에서는 water-slurry process를 이용하여 옥수수전분의 양이온화 반응을 최적화한 Cho(2001)의 연구결과를 이용하여 제조한 다양한 치환도별 양이온성 옥수수전분의 물리화학적 특성을 파악하기 위하여 amylogram을 통한 pasting properties, 전기전도도별 rheology 특성 및 특정 shear rate에서의 점도, water holding capacity, swelling power, 요오드 흡착특성, X-ray 회절도 등을 살펴보았다.

동일한 water-slurry process로 생산된 다양한 치환도의 양이온성전분의 특성을 파악하는 이상의 연구는 그간에 명확히 밝혀지지 않았던 양이온성 옥수수전분의 치환도에 따르는 물리화학적 특성을 확인함으로써 양이온성전분을 생산하는 전분제조사 및 이를 사용하는 제지업계에 유용한 자료가 될 것으로 기대하고 있다.

재료 및 방법

재료

본 실험에 사용된 옥수수전분, Na₂SO₄ 및 NaOH는 Duksan Pure Chemicals Co., Ltd.(Korea)로부터 시약급을 구입하여 사용하였으며 양이온화 반응을 위한 반응시약은 Degussa Co., Ltd.(Germany)의 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride(CTAC, 65% active monomer concentration)를 구입하여 사용하였다.

양이온성전분의 제조

2.5 L의 stainless steel 반응조에 옥수수전분을 400 g(dry base, d.b.) 칭량한 후 총 1 kg이 되도록 증류수를 첨가하여 전분의 농도를 40%(w/w)가 되도록 조절하였다. 반응온도는 40°C로 고정하였으며 반응액의 호화를 방지하기 위하여 호화억제제인 Na₂SO₄를 전분현탁액에 대하여 4%(w/w) 첨가한 후 CTAC를 8~20%(w/w-dry starch) 첨가하였다.

반응시약의 활성화를 위하여 4%(w/w, 1 N)의 NaOH용액을 CTAC와 동일한 몰수 또는 그 이하로 첨가하였으며 추가로 첨가되는 NaOH용액은 Cho(2001)가 제안한 최적화된 양이온화 반응에 필요한 알칼리의 양 이하로 조절하여 다양한 치환도의 옥수수 양이온성전분을 제조하였다. NaOH의 첨가가 끝난 반응조는 항온조로 옮겨 pitched type의 교반기를 이용하여 250 rpm으로 교반하면서 24 시간 동안 반응을 진행하였다. 양이온화 반응이 끝난 전분반응액은 2 N HCl을 사용하여 중화한 후 funnel과 여과지를 이용하여 감압여과 하였으며 여과가 끝난 cake는 반응액 2 배의 증류수로 세척 및 여과를 3 회 반복한 후 열풍건조기에서 40°C로 24 시간 건조하고 분쇄한 후에 시료로 사용하였다.

치환도 및 반응효율의 측정

양이온성전분의 질소함량을 micro-Kjeldahl법을 사용하여 분석한 후 천연 옥수수전분과 비교하여 증가된 질소함량을 이용하여 다음 식으로부터 양이온성 옥수수전분의 치환도(degree of substitution, DS)를 구하였으며(Carr & Bagby, 1981) 치환도로부터 반응효율(reaction efficiency, RE)을 계산하였다. 여기에서 반응효율이란 첨가한 양이온화 시약 중에서 옥수수전분과 반응한 시약의 몰비를 의미한다.

$$\text{치환도(DS)} = \frac{162 \times \%N}{(1400 - 117) \times \%N}$$

$$\text{반응효율(RE)} = \frac{\text{DS}}{\text{첨가한 반응시약(mole)/전분(mole)}}$$

Water holding capacity

Madcalf & Gilles(1965)의 방법을 변형하여 사용하였다. 40 mL의 증류수를 2 g의 옥수수전분 및 시료에 첨가한 후 25°C에서 1 시간 교반한 후 3000 rpm으로 20분간 원심분리하고 원심분리 셀을 1분간 뒤집어 상등액을 제거한 후 다음 식에 의하여 water holding capacity를 측정하였다.

$$\text{Water holding capacity(\%)} = \frac{\text{Increased water content}}{\text{Weight of starch (d.b.)}} \times 100$$

Solubility 및 swelling power

용출다당류의 함량은 페놀-황산법(Dubois et al., 1953)으로 측정하였으며 swelling power는 Schoch(1964)의 방법을 변형하여 측정하였다. 0.5 g(d.b.)의 옥수수전분 및 시료를 50 mL 부피의 원심분리 셀에 담은 후 40 mL의 증류수를 첨가하였다. 전분현탁액을 항온 교반조에서 35~70°C의 온도로 조절하며 30분간 교반한 후 상온으로 냉각하였다. 냉각된 시료를 800×g에서 20분간 원심분리한 후 상등액을

제거하고 다음 식에 의하여 swelling power를 계산하였다.

$$\text{Swelling power} = \frac{\text{Weight of precipitation} \times 100}{\text{Weight of starch(d.b.)} \times (100 - \text{soluble sugar content}(\%))}$$

요오드 흡착특성

100 mg의 시료를 100 mL volumetric flask에 넣은 후 1 mL의 ethanol과 10 mL의 증류수를 넣은 후 혼합하였다. 혼합이 끝난 시료에 2.5 N NaOH 2 mL를 첨가하여 시료를 호화시킨 후 24 시간 동안 10°C에서 방치하였다. 완전히 호화가 끝난 시료를 1 N HCl로 중화시킨 후 증류수를 첨가하여 총부피를 100 mL로 조절하여 요오드 흡착도를 측정하기 위한 최종 시료를 제조하였다. 5 mL의 요오드용액 (I₂ 0.2 g + KI 2 g/100 mL distilled water)을 최종 시료 5 mL와 혼합한 후 500 mL로 희석한 후 UV spectrophotometer를 이용하여 500~700 nm 범위에서 scan하였으며 blank로는 5 mL 요오드용액을 500 mL로 희석하여 사용하였다(Ikawa et al., 1978).

X-ray diffraction

X-ray diffractometer(D/MAX-2500, Rigaku Denki Co., Japan)를 이용하여 다양한 치환도를 갖는 옥수수 양이온성 전분의 X-선 회절도를 측정하였다. X-선 회절장치의 설정값은 target voltage는 30 kV, 전류는 20 mA, scanning range는 3~45°으로 하였다.

아밀로그래프

다양한 치환도를 보유한 양이온성 옥수수전분의 아밀로그래프를 측정하기 위하여 1000 cmg cartridge를 장착한 Viscograph-E(Brabender, Germanay)를 사용하였으며 천연 옥수수전분과 양이온성전분을 5.0%(w/w)의 농도로 조절하여 pasting property를 관찰하였다.

물성 및 점도

치환도가 다른 양이온성전분 호화액의 물성 및 점도는

Rheometer(Carri-Med-CSL100, TA Instruments Ltd., Surrey, England)를 이용하여 20°C에서 shear stress, shear rate와 viscosity를 측정하였다. Geometry는 steel corn(Φ 6 cm, 2°) and plate를 사용하였으며, shear rate 1~300 s⁻¹ 범위에서 ramp duration을 5 분으로 하였다. 현탁액의 전기전도도는 NaCl을 이용하여 400 μS와 4000 μS로 조절하였으며 전기전도도를 조절한 증류수에 치환도가 다른 양이온성전분을 1%(w/w) 첨가한 후 95°C이상의 온도에서 30 분 가열한 후 측정시료로 하였다.

결과 및 고찰

양이온성전분의 제조

반응시약과 단계별로 첨가되는 NaOH의 첨가량을 조절하여 다양한 치환도의 양이온성 옥수수전분을 제조하였다(Table 1). 전분 무게 대비 20%의 반응시약을 첨가하여 치환도를 최고 0.060까지 상승시켰으며 이때의 반응효율은 53.6%로서 Cho(2001)가 표면반응분석법으로 확인한 최대 반응효율 57%에 근접한 값이다. 다양한 치환도의 양이온성 전분은 반응시약의 첨가량을 8~20%(w/w) 사이에서 조절하고 반응 중 2 단계로 나누어 첨가하는 NaOH의 양을 변화 시킴으로써 0.020, 0.025, 0.042, 0.051, 0.060의 치환도를 갖는 양이온성전분을 제조할 수 있었다.

Water holding capacity

전분의 변성공정에 의하여 전분의 -OH기에 도입된 관능기는 전분입자의 치밀한 구조를 약하게 하기 때문에 보다 많은 물분자들이 쉽게 입자 내부로 접근하게 된다(Wootton & Bamunuarachchi, 1978). 옥수수 양이온성전분의 water holding capacity는 치환도에 비례하여 증가하는데 이는 치환도의 증가에 따라 전분 chain의 구조가 약해지며 그 사이로 물분자의 접근 및 결합이 이루어진다는 것을 의미한다. 치환도가 0.04를 넘어가면서 옥수수 양이온성전분의 water holding capacity의 증가폭이 커지기 시작하였는데 이는 상

Table 1. Reaction conditions¹ for various cationic starches.

Cationic agent (% w/w)	NaOH (1 N, mL)		DS ⁴	RE ⁵	pH ⁶
	Before ²	After ³			
20	600	500	0.060	53.6%	11.1
16	600	440	0.052	58.1%	11.2
12	600	320	0.042	62.7%	11.3
8	550	125	0.025	55.9%	11.8
8	550	0	0.020	44.7%	11.1

¹Na₂SO₄ addition : 4% (w/w-dry starch), Reaction Temperature : 40°C, Slurry concentration and volume : 40% (w/w) and 1 kg of dry starch

²Before cationic agent added

³After cationic agent added

⁴Degree of Substitution : Number of cationic groups/glucose unit

⁵Reaction coefficient : Reacted reagent/added reagent

⁶Slurry pH after reaction ended

Table 2. Water holding capacity of native and cationic corn starches at 25°C.

Degree of substitution	0	0.020	0.025	0.042	0.051	0.060
Water holding capacity (%)	113	125	129	171	259	360

온에서도 물분자의 결합이 용이하도록 충분히 분자간의 간격이 넓어지기 시작했음을 의미하며 치환도 0.06의 양이온성전분의 경우는 일반 옥수수전분과 비교하여 약 5 배 증가한 water holding capacity를 나타내었다(Table 2). 이는 다양한 치환도를 갖는 양이온성전분이 치환도가 증가함에 따라 amylogram에서의 호화개시온도가 낮아지는 것과 B-type에서 A-type으로 pasting properties가 변화하는 것에 대한 설명을 가능하게 한다(Schoch & Mayward, 1968).

Solubility and swelling power

양이온성 옥수수전분의 solubility와 swelling power는 모두 치환도와 비례하여 증가하는 경향을 보였으며 천연 옥수수전분의 solubility와 swelling power가 거의 상승하지 않는 60°C이하의 온도에서도 급격히 증가하는 모습을 보였다(Fig. 1, 2). 양이온성전분의 치환도가 증가할수록 solubility는 낮은 온도에서도 증가하는 모습을 보였으며 치환도 0.04를 기준으로 solubility 및 swelling power가 큰 폭으로 상승하는 것을 알 수 있었는데 이는 치환도가 증가함에 따라 전분의 무정형 영역을 구성하는 분자구조가 느슨해짐에 따라 상온에서도 물의 결합 능력이 갑자기 증가하고, solubility 및 swelling power가 함께 증가하는 현상으로도 해석할 수 있다. 특히 치환도 0.05-0.06의 고치환 양이온성전분의 경우는 amylograph로 측정된 호화개시온도 부근에서 급격히 용해도가 급격히 증가하였는데 이는 호화개시온도 부근에서 전분의 무정형영역이 본격적으로 손상받으며 가용성성분의 유출이 증가한 것으로 판단된다.

온도 상승에 따르는 solubility의 증가는 계속될 것으로 판단되나, 양이온성전분의 치환도가 높을 수록 낮은 호화 온도 및 높은 water holding capacity로 인하여 일정한 온

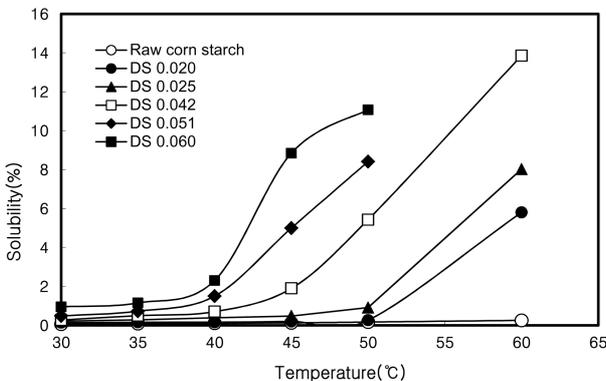


Fig. 1. Solubility of cationic corn starches with various degree of substitution.

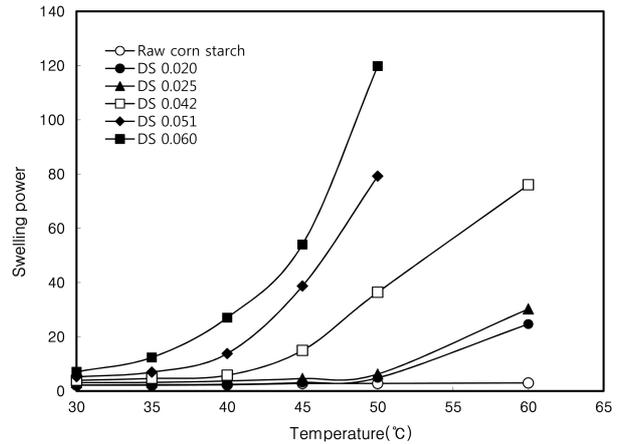


Fig. 2. Swelling power of various cationic corn starches with various degree of substitution.

도 이상에서는 원심분리법에 의하여 soluble fraction을 분리하는 것이 어렵기 때문에 결과를 정확하게 측정할 수 없었다. 물론 다양한 종류의 천연전분 및 변성전분의 solubility 및 swelling power에 관련된 연구가 호화개시온도 이후에서도 진행이 되었지만(Wong & Lelievre, 1982; Rainer & Henrik, 1993) 양이온성전분은 다른 안정화전분(아세틸화 및 하이드록시프로필화 전분)과 비교하여서도 water holding capacity가 매우 높기 때문에 호화개시 온도 이후의 시료는 원심분리에 의하여 soluble fraction을 분리할 수 없었다. Swelling power 역시 호화개시온도 근처에서 급격히 증가하여 DS가 0.06인 양이온성전분의 50°C에서의 swelling power는 천연 옥수수전분과 비교하여 25 배나 증가된 값을 나타내었다. 이로써 전분의 OH기에 다른 관능기를 결합시키는 stabilization변성의 경우 치환되는 관능기의 분자량에 비례하여 swelling power와 solubility가 증가한다는 사실을 예측할 수 있다.

요오드 흡착 특성

양이온성 옥수수전분의 요오드 흡착곡선은 천연 옥수수전분과 비교하여 흡착형태는 변화하지 않았으나 흡착강도는 치환도에 반비례하여 약해지는 결과를 나타내었다(Fig. 3). 양이온성전분의 최고 흡착강도는 옥수수전분과 마찬가지로 590~600 nm사이에서 발생하였으며 그 이외의 범위에서도 흡착형태의 변화는 거의 없었다. 흡착강도는 치환도가 증가함에 따라 감소하는 형태를 보였다. 치환도의 증가에 의하여 흡착강도가 감소하는 것은 양이온화가 진행되면서 전분에 결합하는 치환기에 의하여 amylose의 helix 구조가 변하기 때문으로 판단된다. 전분의 요오드 흡착도는 helical 아밀로오스의 결정화도 및 평균길이와 치환된 group에 따라 변하는 것으로 밝혀져 있으며(Bailey & Whelan, 1961; El-Hinawy et al., 1982) 아세틸화나 하이드록시프로필화에 의해 hydroxyethyl 전분의 helical conformation이 치환기에

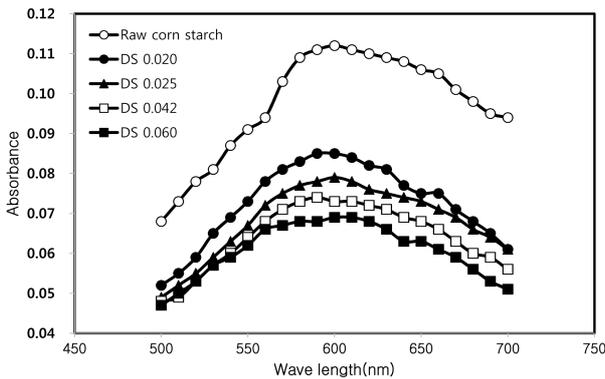


Fig. 3. Iodine absorption spectrum of cationic corn starches with various degree of substitution.

의하여 방해받고 일부 helice가 겹쳐져 요오드 흡착 강도가 감소한다는 결과(Yook et al., 1991)와 유사하게 양이온화도 아밀로오스의 helix 구조를 변화시켜 요오드의 흡착도를 감소시키는 것으로 판단된다.

X-ray diffractogram

천연 옥수수전분과 양이온성 옥수수전분은 $2\theta = 15.3, 17.2\sim 18.0, 23.0\sim 23.3$ 부근에서 강한 intensity를 보이는 전형적인 A 형태의 X-ray diffraction pattern(Vasavthan & Hoover, 1992; Waigh et al., 1997)을 보였다(Fig. 4). 치환도 0.02-0.06범위의 양이온성전분은 치환도에 상관없이 특정 회절도의 강도변화를 보이지 않아 X-ray diffraction pattern의 변화를 보이지 않았는데 이는 전분에 치환되는 양이온기가 전분입자의 무정형영역에 집중적으로 위치한다는 가설(Hoover & Sosulski, 1985, 1986)을 입증한다. 반면 양이온성 감자전분 및 치환도 0.07 이상의 양이온성 옥수수전분에서는 crystallinity가 현저히 감소한다는 결과도 보고되어 있어(Komiya & Nara, 1979) 양이온성전분에서 치환기가 결합하는 영역은 원료전분의 종류에 따라 다르다는 사실을 알 수 있었으며 옥수수전분의 경우 무정형 영역에 결합하는 관능기의 함량이 어느 정도 제한되며 그 이상의 치환은 결정성 영역에서도 발생한다는 사실을 알 수 있다.

Amylograph pattern

천연 옥수수전분의 amylogram은 호화과정 중 점도의 증

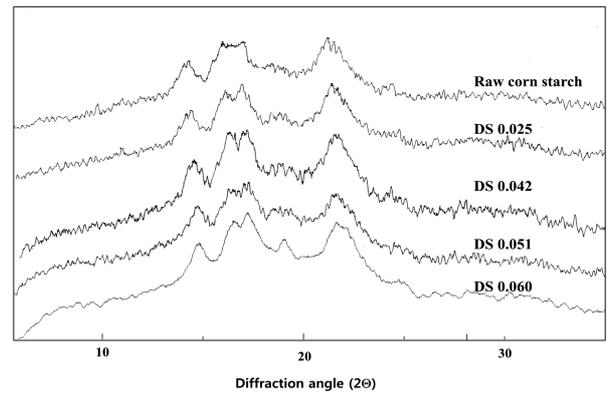


Fig. 4. X-ray diffractogram of cationic corn starches with various degree of substitution.

가 및 95°C에서 15분간 가열하는 동안의 점도감소폭이 적은 전형적인 B type 전분(moderate-swelling starch)의 특성(Schoch & Mayward, 1968)을 보이는 반면 양이온화는 옥수수전분의 호화특성을 변화시켜(Table 3, Fig. 5) 감자나 타피오카 전분과 같이 높은 peak 점도 및 가열 중의 점도 감소폭이 큰 A type(high-swelling starch)의 amylograph 형태를 나타내었다.

치환도의 증가에 의하여 호화개시온도는 크게 낮아져 천연 옥수수전분의 호화개시온도인 80°C와 비교하여 실험구 중 가장 높은 치환도(DS 0.060)의 양이온성전분은 43.5°C로 감소하였다. 이는 water-slurry process를 이용한 양이온화 공정이 대부분 40°C 부근에서 진행되는 것을 감안할 경우 치환도 0.06 이상의 양이온성전분을 제조할 경우에는 반응온도를 호화개시온도보다 낮도록 조절해야 하며 이는 곧 반응효율이 낮아진다는 것을 의미하여 water-slurry process에서 제조할 수 있는 양이온성전분의 최고 치환도는 0.06 근처임을 알 수 있다. 물론 호화억제제의 첨가량을 증가시킬 경우 반응온도의 유지가 가능할 수 있으나 산업적인 면에서 매우 비효율적이다. 따라서 그 이상의 고치환 양이온성전분은 dry-process 등 다른 방법으로 생산하는 것이 적당한 방법이라고 할 수 있다.

호화개시온도는 치환도 상승에 따라 크게 감소하지만 최고점도, 50°C 점도 및 95°C에서 15분간 유지 후의 점도는 크게 상승한다. 특히 최고점도의 경우에는 실험군에서 가

Table 3. Pasting characteristics of native and cationic corn starches in 5.0% (w/w) aqueous suspensions.

DS	Pasting temp. (°C)	Peak viscosity (BU)	Temp. at peak viscosity (°C)	Viscosity at 95°C (BU)	Viscosity after 15 min at 95°C (BU)	Viscosity at 50°C (BU)	Set-back (BU)
0	83.0	121	93.5	117	96	197	101
0.020	60.0	775	70.0	305	220	330	110
0.025	56.9	937	67.5	330	265	395	130
0.042	51.3	1190	63.0	303	235	450	215
0.051	46.0	1350	59.1	320	270	590	320
0.060	57.1	1455	57.0	375	350	680	330

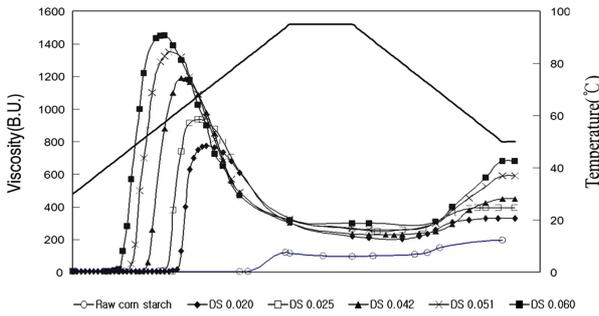


Fig. 5. Amylograph patterns of cationic corn starches with various degree of substitution.

장 낮은 치환도인 DS 0.02의 양이온성전분조차 천연 옥수수전분에 비하여 6 배 이상 증가하였다. 이러한 점도의 증가율은 하이드록시프로필화 전분이나, 아세틸화 전분과 비교하여도 높은 값(Kruger & Rutenberg, 1967; Comer & Fry, 1978)인데 이는 CHTAC를 사용하여 제조하는 양이온성전분의 경우 전분에 도입되는 치환기의 분자량이 152.5로, 아세틸기 43, 하이드록시프로필기 59와 비교하여 상대적으로 큰 값을 갖기 때문에 호화가 진행되면서 점도를 증가시키는 steric hindrance의 증가폭이 크기 때문으로 해석할 수 있다. 최고점도 이후에는 점도가 급격히 감소하였고 치환도가 증가함에 따라 최고점도와 95°C에서 15분간 유지한 후의 점도차이인 break-down은 점차로 증가하는 경향을 나타내었다.

최고 점도 이후의 급격한 점도감소는 양이온기 치환에 의하여 분자조직이 느슨해진 양이온성 옥수수전분이 천연 옥수수전분과 비교하여 상온에서 충분히 수화된 상태에서 가열 중 크게 팽창한 전분입자가 교반에 의하여 쉽게 파괴되어 발생하는 것으로 설명할 수 있다. 한편 50°C 점도와 95°C에서 15분간 유지한 후의 점도차이인 set-back 또한 치환도 증가에 따라 상승하는 결과를 나타내었는데 이는 양이온성전분의 경우 전분입자가 호화과정 중 많은 양의 아밀로오스를 용출하는 것으로 해석이 가능하다.

일반적으로 안정화전분(stabilized starch)의 pasting properties는 치환도에 의존하여 변하는데 특히 양이온성 옥수수전분의 경우 amylogram 상의 호화개시온도, peak점도의 온도, 최고점도 및 50°C에서의 점도는 치환도에 정확하게 비례 또는 반비례하는 경향을 나타내었다(Fig. 6). 이는 양이온성전분의 특정 농도에서의 amylogram으로써 치환도의 예측이 가능하다는 것을 의미하며 관능기가 전분의 hydroxyl기에 치환되는 공정으로 다양한 변성전분의 경우 amylogram의 다양한 pasting 특성이 전분의 변성된 정도를 확인하는 유용한 방법으로 사용할 수 있음을 의미한다.

Rheological properties

천연 옥수수전분과 양이온성 옥수수전분의 1%(w/w) 호

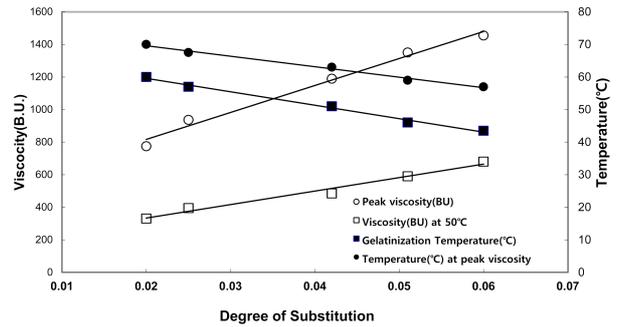


Fig. 6. Pasting characteristics of cationic corn starches with various degree of substitution.

화액의 유동특성을 국내에서 양이온성전분의 적용이 가능한 백상지 및 재생지 생산에 사용되는 공정수와 유사한 수준(Lee et al., 2000)의 전기전도도인 400 μ S와 4000 μ S의 조건에서 측정한 결과를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 전기전도도가 400 μ S인 경우 천연 옥수수전분 호화액은 유동곡선이 거의 직선을 나타내어 Newtonian 용액에 가까운 특성을 보였으나 양이온성전분의 경우에는 전단속도가 증가하면 겔보기 점도가 감소하는 non-Newtonian pseudoplastic 용액의 유동특성을 나타내었으며 이러한 유동특성은 전기전도도가 4000 μ S인 경우에도 유사하게 나타났다. 그러나 전기 전도도가 높은 경우 낮은 치환도의 양이온성전분 용

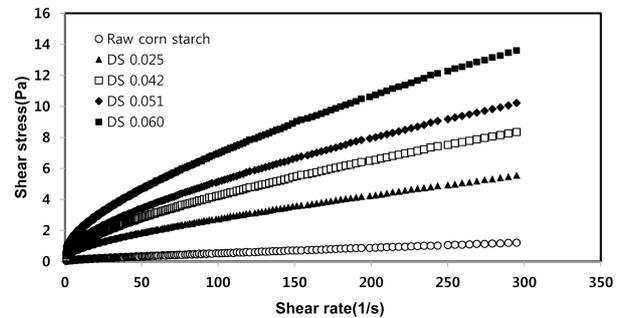


Fig. 7. Rheograms of various cationic corn starches at solution of 400 μ S conductivity.

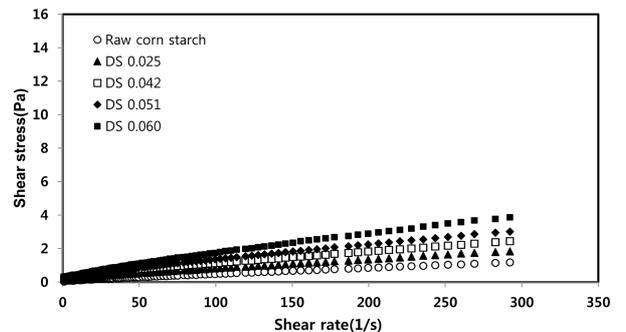


Fig. 8. Rheograms of various cationic corn starches at solution of 4000 μ S conductivity.

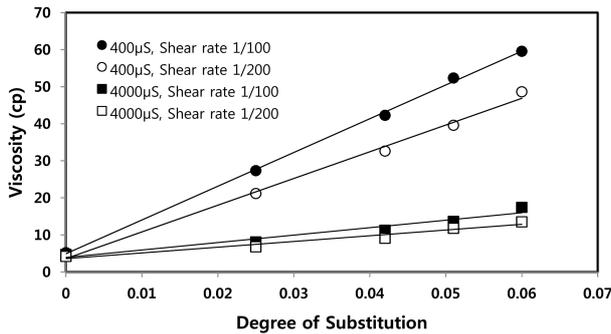


Fig. 9. Apparent viscosities of various cationic corn starch solutions at different shear rate and conductivity.

액의 유동특성은 전기 전도도가 낮은 용액과 비교하여 보다 더 Newtonian 용액에 가까운 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이로써 전기전도도가 증가할 경우 낮은 치환도의 양이온성 옥수수전분은 양이온기 치환에 따르는 특징적인 물성변화가 적다는 것을 예측할 수 있었다.

겉보기점도 또한 전기전도도의 영향을 받아 400 µS의 호화액에서 각종 치환도의 양이온성전분의 특정 shear rate에서의 겉보기점도는 동일한 치환도의 양이온성전분이 4000 µS의 용액에서 나타내는 겉보기점도에 비하여 3 배 이상의 값을 나타냈으며 값의 차이는 치환도가 증가하면서 더욱 커지는 것을 알 수 있었다(Fig. 9). 이는 높은 전기전도도에서는 호화된 양이온성전분의 입자팽창이 억제될 뿐만 아니라 호화된 전분의 각 성분이 충분히 분산되지 못하여 발생하는 현상으로 판단되며(Beaudoin et al., 1995) 치환도 상승에 의한 점도의 증가효과가 높은 전기전도도에서 더욱 저해받는다는 것을 의미한다. 또한 교반속도가 증가할 경우 치환도에 따르는 점도의 증가폭이 감소하여 양이온성전분을 산업적으로 적용할 경우 용액의 전기전도도는 물론 교반속도 등 공정에 관한 다양한 요소들을 확인할 필요가 있다고 할 수 있다. 뿐만 아니라 옥수수 양이온성전분의 겉보기점도는 치환도에 정확히 비례하는 경향을 보여 양이온성전분의 겉보기점도는 호화액의 전기전도도와 shear rate로부터 예측이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

요 약

옥수수전분을 원료로, water-slurry process를 이용하여 다양한 치환도의 양이온성전분을 제조하였다. 호화억제제인 Na_2SO_4 를 4%(w/w)첨가한 후 반응시약인 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride(CHTAC)와 반응촉매인 NaOH의 양을 조절하여 치환도 0.02-0.06 범위의 양이온성전분을 제조한 후 물리화학적 특성을 조사하였다. 치환도의 증가에 따라 water holding capacity는 일반전분의 3 배 이상 증가하여 전분입자의 integrity를 감소시킬 수 있었으며 이는 치환도에 비례하는 swelling power의

값으로도 확인할 수 있었다. Solubility와 swelling power 모두 천연 옥수수전분의 경우에는 그 값이 상승하지 않는 60°C 이하의 온도에서도 급격히 증가하는 모습을 보였다. 요오드 흡착특성은 일반 옥수수전분과 비교하여 차이를 나타내지 않아 치환기의 결합이 무정형 영역에 집중되는 것을 알 수 있었으며 이는 X-ray diffractogram으로도 확인할 수 있었다. Amylograph pattern은 치환도에 비례하여 최고 점도와 50°C에서의 점도가 증가하였으며 호화개시온도와 최고점도 온도는 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다. 1% 전분 용액의 유동 특성을 관찰한 결과 일반 옥수수 전분은 Newtonian fluid의 형태를 보인 반면, 양이온성전분은 pseudoplastic fluid의 거동을 나타내었고 치환도 증가에 따라 점도가 증가하는 양상을 나타내었으나 용액의 전기 전도도가 증가함에 따라 양이온성전분 고유의 유동특성이 감소하는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- Bailey JM, Whelan WJ. 1961. Physical properties of starch. I. Relationship between iodine strain and chain length. *J. Biol. Chem.* 236: 969-973.
- Barret LF. 1997. MicroCAT starches for the wet end. *Paper Technol.* 38: 55-58.
- Beaudoin R, Gratton R, Turcotte R. 1995. Performance of wet-end cationic starches in maintaining good sizing at high conductivity levels in alkaline fine paper. *J. Pulp & Paper Sci.* 21: 238-243.
- Biliaderis CG, Grant DR, Vose JR. 1981. Structural characterization of legume starches. II. Studies on acid-treated starches. *Cereal Chem.* 58: 502-507.
- Cardwell CG, Wurzburg OB. 1957. Ungelatinized tertiary amino alkyl ethers of amylaceous materials. U.S. patent 2,813,093.
- Carr ME, Bagby MO. 1981. Preparation of cationic starch ether : A reaction efficiency study. *Starch* 33: 310-312.
- Cho SC. 2001. Studies on the alkali gelatinization and cationization of corn starch. Ph. D. Thesis, Yonsei Uni. Seoul, Korea
- Comer FW, Fry MK. 1978. Purification, modification, and properties of air-classified pea starch. *Cereal Chem.* 55: 830-840.
- Dubois M, Gilles KA, Hamiton JK, Robers PA, Smith F. 1956. Colorimetric method for determination of sugar and related substances. *Anal. Chem.* 28: 350-356.
- El-Hinawy SI, Fahmy A, El-Saied HM, El-Shirbeeney AF, El-Sahy, KM. 1982. Preparation and evaluation of hydroxyethyl starch. *Starch* 34: 65-68.
- Gallant DJ, Bouchet B, Baldwin PM. 1997. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydr. Polym.* 32: 177-191.
- Georgeson MJ. 1986. Cationic starch improves sizing and retention. *Paper Technol. Ind.* 27: 178-180.
- Glittenberg D, Becker A. 1997. Cationic starches for surface sizing : the better solution. *Paper and Timb.* 79: 240-243.
- Hellwig G, Bischoff D, Rubo A. 1992. Production of cationic starch ethers using an improved dry process. *Starch* 44: 69-74.
- Hoover R, Sosulski F. 1985. A comparative study of the effect of acetylation on starches of *Phaseolus vulgaris* biotypes. *Starch*

- 37: 397-404.
- Hoover R, Sosulski F. 1986. Effect of cross-linking on functional properties of legume starches. *Starch* 38: 149-155.
- Ikawa Y, Glover DV, Sugimoto Y, Fuwa H. 1978. Amylose percentage and distribution of unit chain-length of maize starches having a specific genetic background. *Carbohydr. Res.* 61: 211-216.
- Komiya T, Nara S. 1979. The study on physico-chemical properties of cationic starches. Part I. Physico-chemical Properties of Cationic Aminoethyl Ether Derivatives of Starches Obtained from the Different Sources. *J. Jap. Soc. Starch Sci.* 26: 23-29.
- Kruger LH, Rutenberg MW. 1967. Production and uses of starch acetate In: *Starch: Chemistry and Technology Vol. II*. Whistler RL and Paschall EF (ed). Academic press, New York, NY, USA, pp. 369-401.
- Kweon MR, Bhirud PR, Sosulski FW. 1996. An aqueous alcoholic-alkaline process for cationization of corn and pea starches. *Starch* 48: 214-220.
- Leach HW, Schoch TJ. 1962. Structure of starch granule. III. Solubilities of granular starches in dimethyl sulfoxide. *Cereal Chem.* 39: 318-327.
- Lee HL, Ryu H, Ham CH, Cho SC. 2000. Exploitation of cationic starches for improving papermaking process and quality of newsprints. *J. Korea TAPPI.* 32:18-24.
- Nachtergaele W. 1989. The benefits of cationic starches for the paper industry. *Starch* 41: 27-31.
- Paschall EF. 1959. Starch ethers containing nitrogen and process for making the same. US Patent 2,876,217.
- Procter A. 1991. Cationic starches - their role in wet-end technology. *Paper Technology.* 32: 30-31.
- Rainer B, Henrik HB. 1993. Inorganic impurities in cationised starch granules. *Starch* 45: 396-400.
- Schoch TJ, Mayward EC. 1968. Preparation and properties of various legume starch. *Cereal Chem.* 45: 564-569.
- Schoch TJ. 1964. Swelling power and solubility of granular starches. In: *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol 4*. Whistler RL(ed). Academic Press, New York, NY, USA, pp. 106-108.
- Taizo M. 1990. Characteristics, function and application trend of starches. *Getggan Food Chem.* 11: 35-40.
- Vasavthan T, Hoover R. 1992. Effect of defatting on starch structure and physicochemical properties. *Food Chem.* 45: 337-347.
- Vihervaara T, Bruun HH, Backman R, Paakkanen M. 1990. The effect of different methods of cationization on the starch granule and its gelatinisation product. *Starch* 42: 64-68.
- Waigh TA, Hopkinson I, Donald AM, Bultler MF, Heidelbach F, Riekel C. 1997. Analysis of the native structure of starch granules with X-ray microfocus diffraction. *Marcromolecules* 30: 3813-3820
- Wong RBK, Lelievre J. 1982. Comparison of the crystallinities of wheat starches with different swelling capacities. *Starch* 34: 159-161.
- Wootton M, Bamunuarachchi A. 1978. Water binding capacity of commercial produced native and modified starches. *Starch* 30: 306-309.
- Wurzburg OB. 1986a. Forty years of industrial starch research. *Cereal Food World.* 31: 897-899.
- Wurzburg OB. 1986b. Introduction. In: *Modified Starches; Properties and Uses*. Wurzburg OB (e.d), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, USA, pp. 13-15.
- Yook C, Pek UH, Park KH. 1991. Physicochemical properties of hydroxypropylated corn starches. *Korean J. Food Sci. Technol.* 23: 175-182.