

일반강연 II-6

막분리-효소반응 결합공정에 의한 전분으로부터 Cyclodextrins의 생산

이상대, 엄경호
충북대학교 공과대학 화학공학부

Production of Cyclodextrins from Starch in Hybrid Process of Membrane Separation-Enzyme Reaction

Sang-Dae Lee, Kyung Ho Youm
School of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Cheongju 361-763, Chungbuk, Korea

1. 서론

전분은 식물의 종자, 열매 등에 다량 함유되어 있는 저장물질로서 자연계에서 cellulose 다음으로 많이 존재하는 천연 다당류로서 식물의 영양원 및 동물의 먹이로 주로 사용되며, 산업적으로는 제과·제빵·시리얼류에 사용되는 당시럽의 제조, 발효에 의한 알콜류 제조, 제지 및 접착제 산업 등에 활용되고 있다.

기능성 올리고당인 cyclodextrin(CD)은 α -(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose 단위체가 왕관형인 비환원성 환상구조로 연결된 cyclic malto-oligosaccharide의 일종으로서, 결합된 α -D-glucopyranose 단위체의 수에 따라 6개가 연결된 경우를 α -CD, 7개가 연결된 경우를 β -CD, 8개가 연결된 경우를 γ -CD라 부른다. CD는 외부가 친수성, 내부가 소수성인 공동의 구조를 갖고 있으며, α -, β - 및 γ -CD 각각은 내부 공동의 크기가 서로 다르기 때문에 크기가 상이한 소수성 물질들과 선택적으로 포접 화합물(inclusion compound)을 형성한다[1,2]. CD는 휘발성 물질의 안정화, 산화방지, 광분해 물질의 보호, 수용액상에서 소수성 물질의 용해도 향상, 생선류의 냄새 제거, 불안정한 의약품의 안정화, 소수성 물질 분리 등의 용도로 응용이 가능하고 생물체에 대한 독성이 없어 현재 의약품 및 진단시약, 농약, 식품, 화장품, 플라스틱, 염료, 사진재료 등의 분야에 광범위하게

활용되고 있다. 최근 CD로부터 생리활성 유도체의 합성, 생물반응시 생산성 향상을 위한 첨가제, 광학 이성질체 분리를 위한 크로마토그래피 컬럼 충전물로의 활용에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있어 앞으로 그 수요가 더욱 증가할 것으로 예상된다[3-5].

전분으로부터 CD의 효소적 생산시 생성된 CD 및 단당과 올리고당이 일정 농도 값 이상으로 높아지면 생산물 저해가 일어나고, 또한 기질인 raw 전분의 결정성 때문에 수율(통상 30% 전후)이 낮아 생산성 측면에서 문제가 있다. 따라서 전분으로부터 CD 생산의 생산성을 높이기 위해서는 반응용액으로부터 생성물(CD 및 기타 단당류)을 생산 즉시 연속적으로 분리하는 방법과 보다 효과적인 전분의 전처리법 개발이 요구된다.

물질 분리정제 기법중 하나인 막분리법은 에너지 소모가 적고, 분리조작을 단시간에 효과적으로 행할 수 있는 장점으로 고가인 효소, 단백질 및 생리활성 물질의 분리정제, 생체 모의 막, 바이오 센서 등 특히 생물공정 및 생물분리기술 분야에의 응용성이 높다[6].

본 연구는 효소 CGTase에 의해 전분으로부터 생성된 CD의 분리를 막생물 반응기를 사용하여 수행함으로써 생산물 저해를 억제시키고, 동시에 반응용액으로부터 CD를 효과적으로 연속 분리함으로써 CD 생산의 생산성을 향상시키고자 하는 것이 목적이다. 또한 지구상에서 비교적 풍부한 생물자원의 하나인 전분을 보다 부가가치가 높고 활용성이 큰 물질로의 전환 및 고가인 CGTase의 재활용이라는 측면에서도 연구의 중요성이 있다.

2. 실험

실험에 사용된 전분은 raw starch인 옥수수 전분을 사용하였으며, 전분의 액화 효소로는 amylase(Novo Termamyl α -amylase)를, 액화된 전분으로부터의 CD 생산에는 일본 Amano Pharmaceutical Co에서 *Bacillus macerane*의 배양을 통해 생산된 효소인 CGTase를 사용하였다. 표준시료로서의 α -, β -, γ -CD는 미국 Sigma Co의 것을 사용하였고, 막으로는 polysulfone 재질의 분획분자량 10,000 달톤인 상용 평판막을 사용하였다.

막생물반응기로 사용된 회분(dead-end)형 막모듈은 내용적이 120

m/가 되도록 제작하였으며, 막모듈에서 실제로 여과가 행해지는 부분의 유효 막면적은 15.2 cm^2 이다. 십자흐름(cross-flow)형 막모듈은 미국 Millipore Co. 제품(Minitan-S)으로서 설치된 막의 유효 면적은 30 cm^2 이며, 회분형 및 십자흐름형 막생물반응기의 장치도를 Fig. 1 과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

Amylase 및 초음파로 전처리 시킨 옥수수 전분용액을 대상으로 먼저 회분반응 실험을 통해 최적의 전분 전처리법 및 DE(dextrose equivalent) 값을 결정하였고, DE 값에 따른 CD의 생산실험을 수행하여 최적의 전처리 조건과 생산물인 CD가 CGTase의 활성도에 미치는 저해정도를 측정하였다. 회분형 막반응 실험은 최적 활성조건 하에서 조작압력(1~4 atm)을 변화시켜가며 CD의 생산성 변화를 검토하였으며, 여러 다른 전분들로부터의 CD 생산성도 비교하였다. 십자흐름형 막반응 실험에서는 조작압력(1~4 atm) 및 순환유량(400~1,000 mL/min)을 변화시켜가며 수행하였으며, 이를 회분형 막반응기에서의 실험결과와 비교함으로써 CD 생산성 향상 정도를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 2 atm, 10% starch, 60°C , pH 6.0의 조건 하에서 amylase로 전처리시킨 전분과 그렇지 않은 전분들의 반응시간에 따른 β -CD 생산량을 나타낸 회분형 막반응 실험결과이다. 이 결과 amylase로 전처리시킨 전분이 그렇지 않은 전분들보다 β -CD 생산량이 약 2.8배 높았다. 비록 회분반응시에는 CD로의 전환율이 raw starch가 가장 높았지만 높은 점도의 영향으로 인해 낮은 flux를 보였으며, 반면 amylase로 액화시킨 전분은 저점도를 가지며 상대적으로 높은 flux와 CD 생산량을 나타내었다.

Fig. 4는 동일한 조건에서 순환유량을 600 mL/min로 운전한 십자흐름형 막반응 실험과 회분형 막반응 실험에서의 총 CD 생산량을 비교한 결과이다. 이 결과 십자흐름형 막반응 실험에서의 총 CD 생산량이 회분형 막반응 실험에서의 생산량보다 약 1.4배 정도 높았다. 이는 2종류 막 반응기부터 투과된 액의 반응시간에 따른 CD 농도는 거의 차이가 없으나 십자흐름형 막반응기에서의 막투과량이

회분형 막반응기에서의 막투과량 보다 높기 때문이다.

결론적으로 막생물반응기는 CD를 생산과 동시에 CD를 막을 통해 반응용액으로부터 즉시 분리하기 때문에 단순 회분반응시의 단점인 생산물 저해 또는 CD의 다른 전환당으로의 분해를 방지할 수 있어 전분의 CD로의 전환을 높일 수 있으며, 회분형 막반응기 보다는 십자흐름형 막반응기를 사용하는 것이 CD 생산에 더 유리함을 알 수 있다.

4. 참고문헌

- 1) Szejtli, J., *J. Mater. Chem.*, 7(4), 575(1997)
- 2) Horikoshi, K., *Process Biochem.*, May, 26(1979)
- 3) Szejtli, J., "Cyclodextrin Technology", Kluwer, Dordrecht(1988)
- 4) Szejtli, J. and T. Osa, "Comprehensive Supramolecular Chemistry", Vol. 3: Cyclodextrin, Pergamon, Oxford(1996)
- 5) 이종은, 최연숙, 김동일, 한국생물공학회지, 12(1), 108(1997)
- 6) 한국막학회, "막분리 기초", 자유아카데미, 서울(1996)

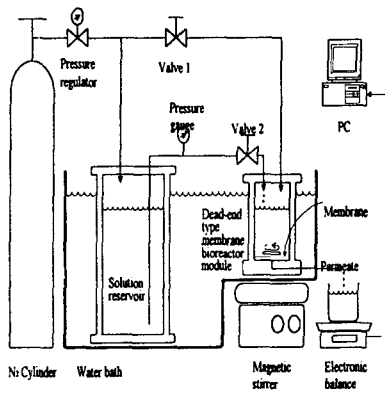


Fig. 1. System setup for dead-end type membrane bioreactor.

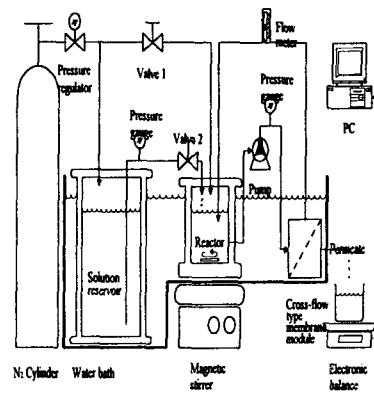


Fig. 2. System setup for cross-flow type membrane bioreactor.

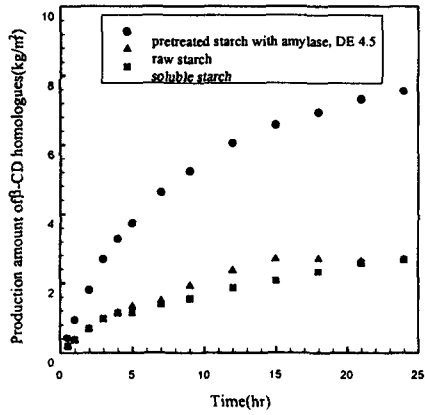


Fig. 3. Production amount of β -CD homologues in permeate for dead-end type membrane reactor. ($\Delta P=2\text{atm}$, 10% starch, 60°C, pH 6.0)

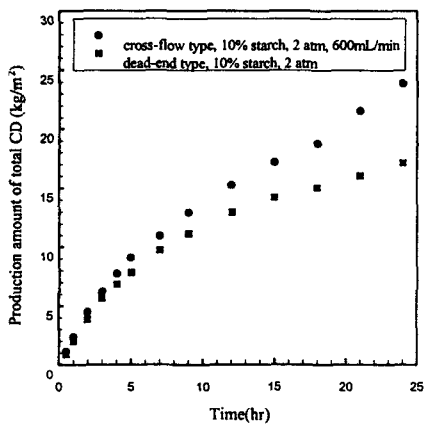


Fig. 4. Variation of production amount of total CD with change of reaction time.