P 201

우유의 콜레스테롤 제거를 위한 가교화 β-Cyclodextrin의 재활용에 관한 연구

한은미*· 김송희 · 곽해수

세종대학교 식품공학과

서 론

우유로부터 콜레스테롤을 제거하는 가장 효과적인 방법으로는 β-Cyclodextrin(β-CD)을 이용하는 방법[1]이 있으며, 이는 다양한 동물성 식품으로 콜레스테롤을 90% 이상 제거하는 이점이 있다. 그러나 이는 1회 사용에 그치기 때문에 β-CD를 회수해 재사용하는 연구들이 진행되고 있으며, 유기용매를 이용한 β-CD 재활용 방법이 효과적으로 이용되고 있다. 그러나 유기용매를 이용해 재활용 하는 방법도 β-CD가 powder 상태이기 때문에 원심분리를 해야 하고, 재활용한 β-CD와 사용하지 않은 β-CD를 혼합해 주어야 높은 콜레스테롤 제거율을 보이는 문제점이 있다. 이런 결점을 보완하기 위해 β-CD를 고정화시켜 사용하였으나, 이는 콜레스테롤 제거율이 약 50%로 매우 낮고, 유제품에 적용이 어려운 단점이 나타났다. 따라서 β-CD를 가교화시켜 우유 및 유제품의 콜레스테롤 제거에 이용하였다. 가교화란, 전분을 구성하는 분자 내에서 화학적 결합을 형성하여 전분 입자의 구조를 강화시키는 방법으로, 가교 결합된 전분은 내열성과 내산성, 내전단성 등의 성질을 갖고 있어 식품 산업에서 증점제 등으로 이용되고 있다[2]. 가교제로 널리 사용되고 있는 epichlorohydrin을 이용하여 β-CD의 가교반응을 진행시키고 우유의 콜레스테롤 제거 실험에 이용한 결과, β-CD의 재활용률은 매우 높았으나, 콜레스테롤 제거율이 약 80%로 powder β-CD에 비하여 낮게 나타났다[3]. 우유의 콜레스테롤 제거율과 가교제의 식품첨가물로서의 적합성 여부를 고려하여, 또 다른 가교제인 adipic acid로 β-CD를 가교시켜 실험한 결과, 콜레스테롤 제거율이 약 90%로 powder β-CD를 사용했을 때와 유사한 결과를 보였을 뿐 아니라, 거의 100%에 가까운 β-CD 재활용률을 보였다[4]. 따라서 본 연구의 목적은 adipic acid로 가교시킨 β-CD를 사용하여 우유의 콜레스테롤 제거 시, 재활용에 따른 가교화 β-CD의 물리적 변화를 알아보는데 있다.

재료 및 방법

실험에 사용된 우유는 유지방 함량 3.6%의 시유를 구입하여 사용하였으며, 우유의 콜레스테롤 제거를 위하여 β-CD를 사용하였다. β-CD를 가교시키기 위한 가교제로는 adipic acid를 사용하였으며, 가교화 β-CD의 재활용을 위하여 acetic acid와 isopropanol을 사용하였다. 유지방 함량 3.6%의 시유로부터 콜레스테롤을 제거하기 위하여 가교화 β-CD를 1% 첨가하고, 교반온도 10℃, 교반시간 5분, 교반속도 400rpm으로 처리하여 콜레스테롤 제거 실험을 실시하였다.

가교화 β-CD를 재활용하기 위해 콜레스테롤을 흡착한 β-CD와 유기용매(acetic acid:iso-propanol=3:1)를 1:6의 비율로 혼합하여 교반한 후, β-CD를 침전시키고 건조시켜 실험에 이용하였다. 가교화 β-CD의 재활용에 따른 구조 변화를 알아보기 위하여 서울대학교 농업과학기기센터(MICEM)에서 주사전자현미경 (JEOL, JSM-5410LV scanning electron microscope, Oxford, England)을 이용하여 15kv×350의 배율로 촬영하였으며, 재활용에 따라 우유의 콜레스테롤을 흡착할 수 있는 β-CD를 HPLC를 이용하여 정량하였다.

결과 및 고찰

우유에서의 가교화 β-CD 재활용률

가교화 β-CD의 초기 콜레스테롤 제거율은 92.39%로 powder β-CD의 초기 콜레스테롤 제

Table 1. The change of cholesterol removal using crosslinked β-cyclodextrin with repeated times of recycling in milk

Number of repeated recycling	Powder[1)]		Crosslinking[2)]	
	Cholesterol removal[3)] (%)	The rate of recycle (%)	Cholesterol removal[3)] (%)	The rate of recycle (%)
Initial	92.41[a]	-	92.39[a]	-
1st	89.37[a]	96.71	92.51[a]	100.13
2nd	84.98[b]	91.96	92.32[ab]	99.92
3rd	79.34[c]	85.86	92.13[ab]	99.72
4th	72.26[d]	78.20	92.21[ab]	99.81
5th	-	-	92.42[ab]	100.03
6th	-	-	91.83[ab]	99.39
7th	-	-	90.58[b]	98.04
8th	-	-	89.51[b]	96.88
9th	-	-	84.02[c]	90.94
10th	-	-	81.42[d]	88.13
Average	83.67	88.18	89.90	97.30

[1)]Cream was treated with powder β-cyclodextrin
[2)]Cream was treated with crosslinked β-cyclodextrin
[3)]Means within column by the same letter are not significantly different($p<0.05$).
Cholesterol removal process was same as discribed before.
Recycled crosslinked β-cyclodextrin was treated by following factors.
Acetic acid : Isopropanol = 3 : 1, solvent : crosslinked β-cyclodextrin = 6 : 1, ultrasonic cleaner time : 10 min, mixing time : 2 hours, mixing temp. : 50℃, mixing rate : 100 rpm, centrifuge force : 630×g, centrifuge time : 5 min, milk fat in milk : 3.6%.

거율과 유사하게 나타났으며, 1회 재활용 시 92.51 %, 5회 재활용 시 92.42%로 5회 사용 시까지 거의 100%의 재활용률을 나타내었다. 7회 재활용 시 90.58%의 콜레스테롤이 제거되어 7회 사용까지는 90% 이상의 콜레스테롤 제거율을 나타내었다. 10회 재활용 시 81.42%의 콜레스테롤 제거율을 보였으며, 이는 powder β-CD를 3회 재활용 했을 때의 콜레스테롤 제거율보다 높게 나타났다. 우유에서 가교화 β-CD를 10회 재활용하여 평균 89.90%의 콜레스테롤 제거율을 나타내었고, 이에따른 재활용률은 평균 97.30%로 나타났다.

2. 재활용에 따른 가교화 β-CD의 수율

가교화 β-CD 3회 재활용까지는 높은 수준의 일정한 수율을 유지하다가 4회 재활용부터 약간 감소하기 시작하였으며, 재활용 횟수가 증가할수록 감소폭도 점차 증가하는 것으로 나타났다. 8회 재활용 시 28.09g의 가교화 β-CD가 얻어졌고, 이를 이용하여 9회 재활용 시 16.11g의 가교화 β-CD가 얻어져, 수율이 57.36%로 감소하였으며, 10회 재활용 시 6.62g의 가교화 β-CD가 얻어져 수율이 41.14%로 역시 급격히 감소하였다. 가교화 β-CD의 9회와 10회 재활용 시, 수율이 감소하는 폭이 powder β-CD의 1, 2회 재활용 때 수율이 감소하는 폭과 유사하게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

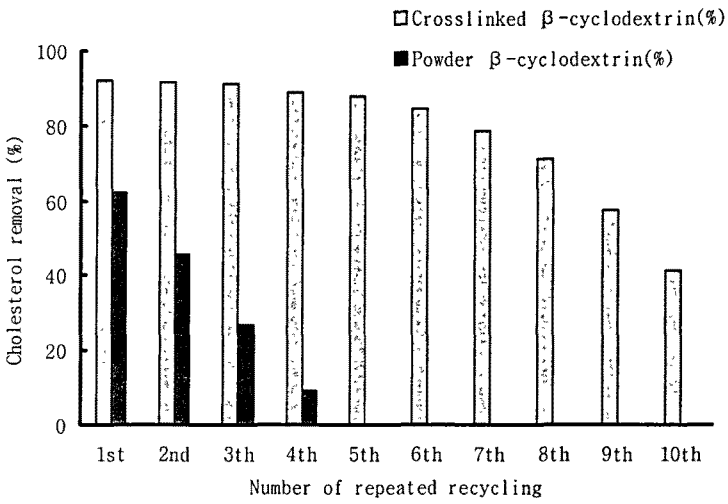

Fig. 1. Yield of powder and crosslinked β-cyclodextrin.

3. 재활용에 따른 가교화 β-CD의 구조변화

사진 (1)에서 (3)까지는 β-CD 간의 강한 가교결합이 거의 변화 없이 유지되는 것으로 나타났다. 그러나 사진 (4)부터 (8)까지 에서는 재활용 횟수가 늘어남에 따라, 가교화 β-CD의 크기가 점차 작아짐과 동시에 가교화 β-CD로부터 분리되어 나온 작은 크기의 가교화 β-CD 및 알갱이 크기의 powder β-CD가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 사진 (9)와 (10)에서는 가교화 된 β-CD를 거의 관

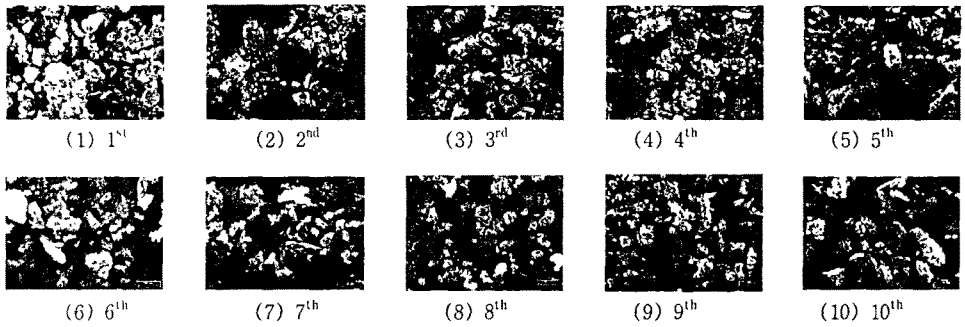

Fig. 2. Scanning electron microscope(SEM) of crosslinked β-cyclodextrin according to recycle.

찰할 수 없었으며, 대부분의 가교결합이 끊어짐으로 인해, 주로 입자 상태의 powder β-CD가 관찰되었다.

4. 재활용에 따른 β-CD의 정량

가교화 β-CD를 1회 재활용 시 99.5ppm으로 처음 사용했을 때와 거의 변화가 없었으며, 2회 재활용 시 98.9ppm, 8회 재활용 시 96.1ppm으로 나타나 8회 재활용 시까지 유의적인 차이가 나타나지

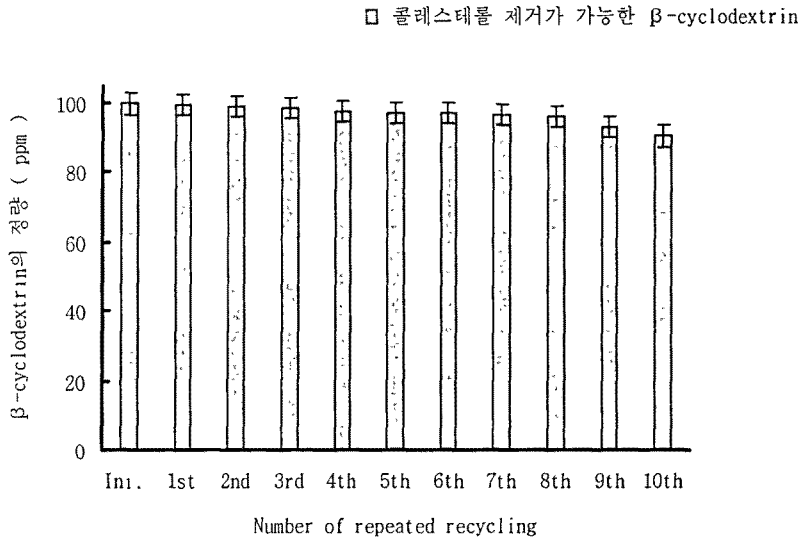

Fig. 3. Determination of β-cyclodextrin that is able to remove cholesterol according to recycling number.

않았다. 9회 재활용 시 93.3ppm, 10회 재활용 시 90.4ppm으로 나타나 유의적인 차이가 나타났다.

요 약

본 연구결과, β-CD의 재활용을 위해 adipic acid로 β-CD를 가교시킨 후, 우유의 콜레스테롤 제거 실험에 사용한 결과, 10회 재활용하는 동안 평균 89.90%의 콜레스테롤이 제거되었으며, 이에 따른 가교화 β-CD의 재활용률은 97.30%로 나타났다. 재활용에 따른 가교화 β-CD의 수율은 8회 재활용할 때까지 감소폭이 매우 적었으며, 가교화 β-CD의 구조 역시, 8회 재활용할 때까지는 β-CD간의 가교결합이 유지되다가 이후부터는 대부분 powder β-CD 형태로 존재하는 것으로 관찰되었다. 재활용하는 동안 콜레스테롤 제거가 가능한 β-CD를 정량한 결과, 8회 재활용할 때까지 일정한 수치를 유지하는 것으로 나타났다. 위 실험 결과, adipic acid로 가교시킨 β-CD를 이용하여 우유의 콜레스테롤 제거 시, 여러 번 사용하여도 가교화 β-CD의 물리적 성질에 변화가 거의 없이 자체의 특성을 유지하는 것으로 보아, 이를 유가공 산업에 적용 시, 경제적인 효과가 매우 클 것이라고 사료된다.

참고문헌

1. Oakenfull, D. G. et al. (1991) International Patent WO 91/16824. Nov. 14.
2. Wurzburg, O. B. (1986) *Modified starches.* 6 : 41-53.
3. Song-Hee Kım et al. (2005) Asian-Aust. *J. Anim. Sci.,* 18(4): 584-589.
4. C. Sanchez, J. et al. (1996) *Food Research International,* 28(6): p547-552.