

Curdlan을 이용한 기름 흡착제의 개발에 관한 연구

이 창 문 · 이 기 영[†] · 최 춘 순[‡] · 이 인 영[§]

전남대학교 생물화학공학과, [†]총매연구소, [‡]광주보건대 식품가공과, [§]생명공학연구소
(접수 : 2001. 3. 2., 게재승인 : 2001. 4. 21.)

Development of Oil-Absorbent Using by Curdlan

Chang-Moon Lee, Ki-Young Lee[†], Choon-Soon Choi[‡], and In-Young Lee[§]

Department of Biochemical Engineering, [†]The Research Institute for Catalysis, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea,

[‡]Department of Food Technology, Kwangju Health College, Kwangju 506-701, Korea, [§]Korea Research Institute of
Bioscience & Biotechnology, P. O. Box 115, Yusong, Taejon 305-600, Korea.

(Received : 2001. 3. 2., Accepted : 2001. 4. 21.)

Experimental studies were carried out to develop oil-absorbent using curdlan solution or gel. Curdlan sponge was prepared by freeze drying. Surface of curdlan sponge was observed with Scanning electron microscopy(SEM). Curdlan sponge absorbed more than 9 times oil and curdlan was recovered by gellation. Curdlan solution gelled at higher temperature than 50°C and dissolved at pH 11.0 and viscosity of curdlan solution increased at 40~50°C.

Key Words : curdlan, oil-absorbent, gel

서 론

오늘날 석유자원은 선박, 자동차 및 각종 기계 연료유나 윤활유, 식용류 등 광범위하게 사용된다. 이와 같은 석유자원이 여러 산업분야나 일상생활과 깊은 관련이 있어 여러 작업을 수행할 때는 기름이 누출되어 주위환경을 오염시킬 수 있기 때문에 누출유 및 유출유를 방지하고 유출유 등을 확산을 최소한 억제해야만 한다. 누출유나 유출유가 발생하면 여러 가지 흡유제를 누출유 및 유출유 지역에 살포하고 기름을 흡착시킨다. 그래서, 환경에 부담을 주지 않고 기름을 흡착시키는 환경 친화적인 생분해성 흡유제를 제조하는 것이 중요하다(1).

다당류는 주로 식물, 동물, 미생물에 의해 생산되는데 미생물 유래 다당류는 이미 알려진 해조류 유래의 천연 다당이나 기타 다른 합성 고분자와는 구별되는 독특한 물성과 생리활성을 나타낸다. 미생물 다당의 이점은 생분해성이기 때문에 환경친화적이므로 물성이 적합하면 석유화학 제품에 대한 대제품이 될 수 있다. 미생물 유래의 다당 중 세포외 다당은 적당한 균주의 선택 및 배양법으로 대량생산이 가능한 다당류로서 발효액으로부터 회수가 쉽고 정제 비용이 적게 들므로

로 상업적인 잠재력이 높은 다당류이다. 1962년 Haradae 등이 발견한 curdlan은 β -1,3-glucosidic linkage에 의해 결합되어 있는 불용성의 β -glucan으로 수용성 혼탁액을 가열하면 단단한 탄력성이 있는 겔을 형성하는 가열 응고성을 가진다(2, 3). 이 때 형성된 겔을 다시 가열하여도 용해하지 않는 겔리의 개발, 레토르트식품에서의 응용등 지금까지의 겔화제에서는 적용할 수 없었던 새로운 가공품의 개발이 기대된다. 이러한 curdlan은 식품으로 허가되어 여러 분야에서 연구되어지고 있다(4).

본 실험에서는 다른 흡착제와 달리 생분해성을 가지고 있는 curdlan을 이용하여 흡유제 스폰지를 제조, 흡유정도를 측정하여 기름흡착제로의 가능성을 살펴보았다.

재료 및 방법

시약

Curdlan 및 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 은 Takeda Chemical Co. (Japan) 및 덕산약품에서 구입하여 사용하였으며, 등유는 인근 주유소에서 구입하였다. 그 외의 시약은 Sigma Chemical Co. (USA)에서 구입하였으며 모든 시약은 정제공정 없이 사용하였다.

온도와 pH에 따른 Curdlan 혼탁액의 변화

Curdlan 1%(w/v) 혼탁액에 초산과 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 를 첨가하여 pH를 각각 3.2, 7.5, 10.7, 11.5로 조절하여 온도에 따른

*Corresponding Author : Department of Biochemical Engineering, Chonnam Nat'l Univ., Kwang-ju 500-757, Korea

Tel : +82-62-530-1843, Fax : +82-62-530-1849

E-mail : kilee@chonnam.chonnam.ac.kr

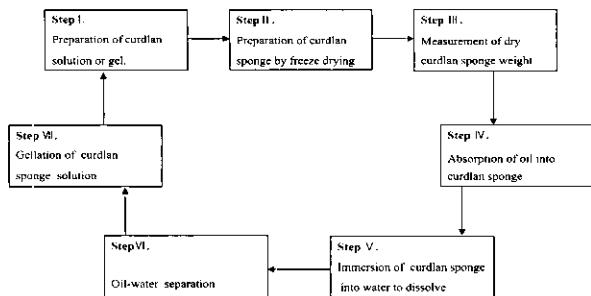


Figure 1. Cyclic procedure of oil absorption by curdlan sponge.

커들란 혼탁액(pH 3.2, 7.5)과 수용액(pH 10.7, 11.5)의 변화를 UV-VIS spectrophotometer (Shimadzu UV-1201, Japan)를 사용하여 600 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Curdlan의 점도 측정

Curdlan 점도의 온도 의존성을 살펴보기 위해 curdlan 1%(w/v) 혼탁액 및 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 pH 11.0으로 조절한 수용액을 대상으로 40°C-90°C 온도범위에서 점도변화를 측정하였다. 점도계(RVT DV II, Brookfield, U.S.A)를 항온조(RTE-8, NESLAB, U.S.A)와 연결하여 항온을 유지하였고 이때, spindle은 No.21을 사용하였다.

Curdlan 수용액 제조

증류수에 curdlan을 첨가하여 각각 0.6, 1, 1.5, 2%(w/v)의 혼탁액을 제조하고 교반기로 균일화한 다음 용해시키기 위한 알칼리 용액 1N $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.4%(w/v)로 용해시켰다.

Curdlan 겔 제조

Curdlan 1, 2, 3, 4%(w/v)를 증류수에 혼합하여 균질기(T-25 Basic, LABORTECHNIK, Korea)로 균일화한 후 Dry oven(Vision, Vision Scientific, Korea)를 이용하여 100°C에서 각각 30분간 가열한 다음 상온에서 냉각하여 제조하였다.

Curdlan 스팟지 제조

각각 다른 농도의 curdlan 수용액과 겔을 -61°C 초저온 냉동기(Gudero, 일신엔지니어링, Korea)에서 12시간 이상 보관 후 동결 건조시켜 제조하였으며, 진공건조기(Fisher-281, Fisher Scientific Co.)에 보관하였다.

Curdlan 스팟지의 흡유성 측정

건조된 curdlan 스팟지 1 g을 등유 40 mL이 담겨진 250 mL 비이커에 1시간 동안 담가 두었다가 표면의 기름을 Whatman filter paper로 제거하고 젖은 무게를 측정하였다. 흡유성은 등유를 함유한 스팟지의 무게에서 건조상태의 스팟지 무게를 뺀 후 그 무게를 건조무게로 나누어 표시하였다.

$$\text{흡유성}(\%) = (\text{젖은 무게}-\text{건조무게}) / \text{건조무게} \times 100$$

Curdlan 수용액으로 제조된 스팟지의 흡유성 / 흡수성 측정

Curdlan 수용액으로 제조된 스팟지의 건조무게를 측정한 후 물과 등유 혼합액(5 : 5 (v/v)) 60 mL을 250 mL 비이커에 넣어 Shaking incubator(K.M.C-8480SF, Vision Scientific

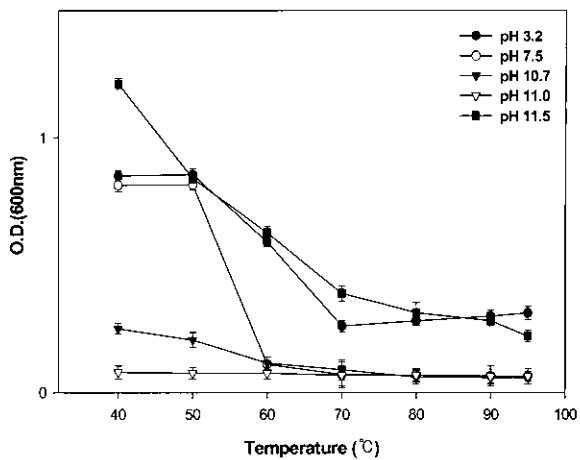


Figure 2. Effect of temperature on curdlan solution of various pH.

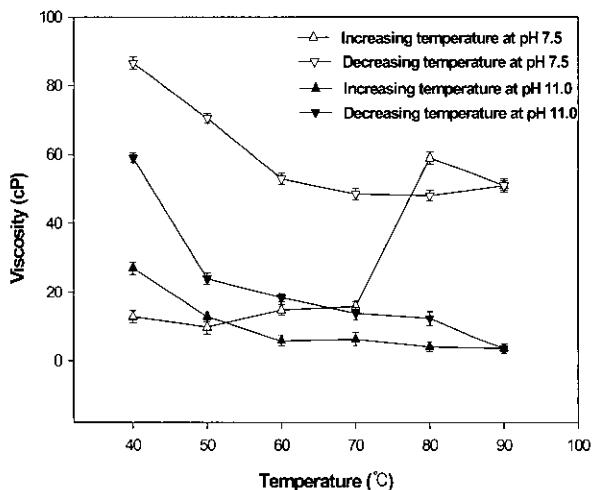


Figure 3. Effect of temperature on the viscosity of 1%(w/v) curdlan solution at shear rate 100 sec⁻¹.

Co., Korea)를 이용하여 150 rpm으로 shaking한 다음 curdlan 수용액으로 제조된 스팟지를 1시간 동안 담가 두었다가 젖은 무게를 측정하고, 젖은 스팟지를 증류수에 용해시켜 기름과 curdlan 수용액 층으로 자연 유수 분리시켜 등유와 물의 양을 각각 측정하였다.

결과 및 고찰

Curdlan 분산액에 대한 온도와 pH의 영향

Curdlan의 온도와 pH 의존성을 알아보기 위해 흡광도(600 nm) 변화를 살펴본 결과, Figure 2와 같이 50°C 정도에서 분산된 curdlan이 열에 의해 용해됨으로 인해 흡광도가 pH 10.7에서는 급격히 감소하고, 그 외 pH에서는 소폭 감소하는 경향을 보였다. 70°C 정도까지 계속 흡광도가 감소하는 것을 알 수 있었다. pH 11.5에서는 온도에 따른 흡광도의 변화가 없었다.

Curdlan의 점도측정

Figure 3은 curdlan 혼탁액과 수용액의 점도변화를 온도의

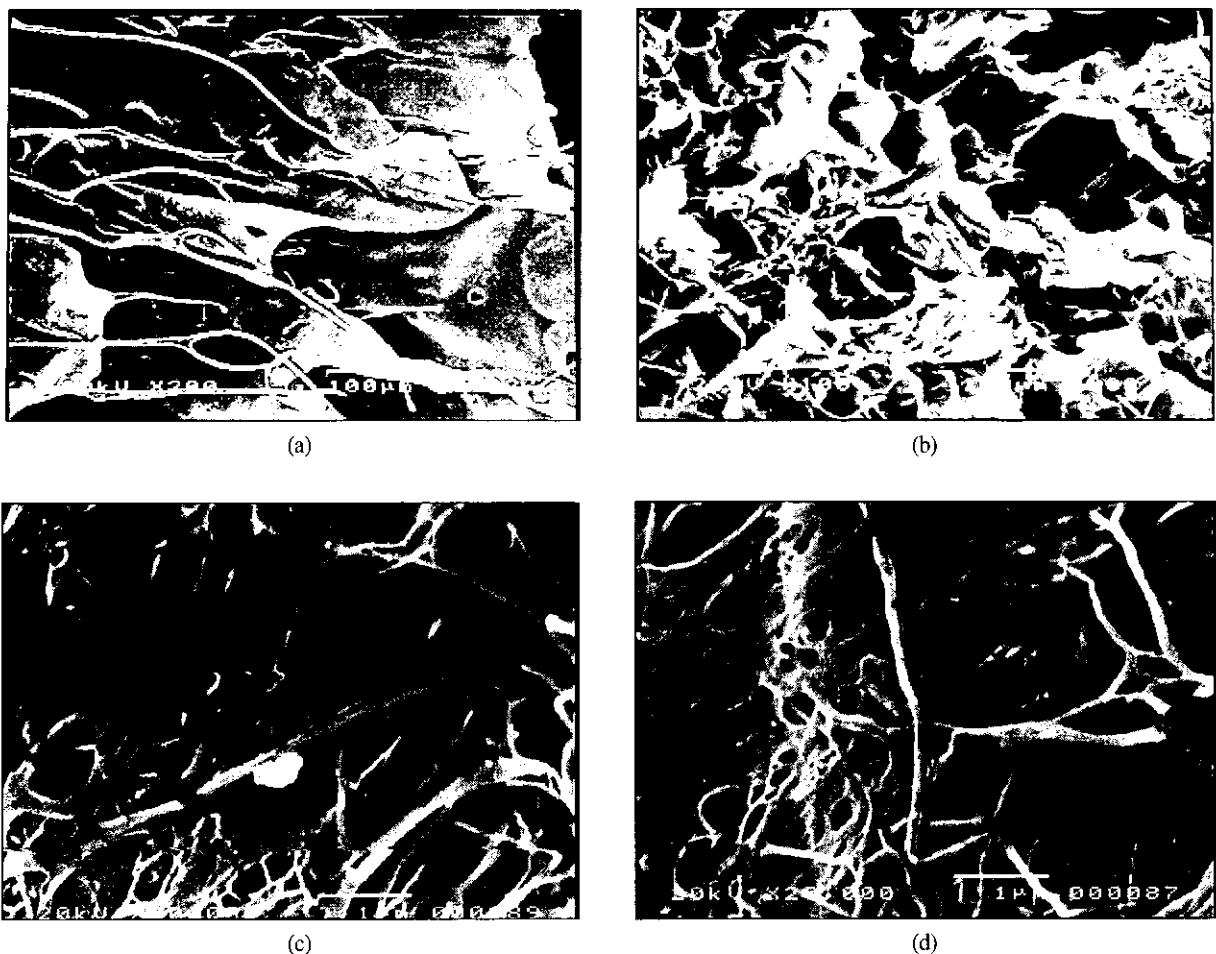


Figure 4. Photograph of curdlan solution and gel sponge by SEM. (a) 1% solution sponge ($\times 200$) (b) 2% solution sponge ($\times 100$) (c) 1% gel sponge ($\times 20,000$) (d) 2% gel sponge ($\times 20,000$)

증감에 따라 관찰한 결과이다. 온도를 증가시키면서 측정한 경우 현탁액(pH7.5)일 때는 점도가 감소하다가 50°C부터 조금 증가하다가 70°C와 80°C 사이에서 급격히 증가하는 경향을 보였다. 그 이유는 curdlan이 50°C부터 열에 의한 젤화 현상이 일어난 것으로 생각되며, 80°C에서 보다 견고한 구조의 젤을 형성하기 때문이다(5). 반면에 수용액(pH 11.0)일 때는 점도가 감소하는 경향을 보였다. 또한 온도를 감소시키면서 측정한 결과 현탁액일 때 점도의 변화가 크게 없다가 60°C에서 증가하는 경향을 보였다. 그리고, 수용액일 경우는 점도가 점점 증가하다가 50°C에서 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다. 수용액상태에서는 온도에 따른 점도의 변화가 현탁액과 달리 일관되는 것은 curdlan이 수용액 상태에서 젤화 현상이 잘 일어나지 않는다는 것을 보여준다.

SEM(Scanning electron microscopy)을 통한 Curdlan 스판지 관찰

Curdlan 수용액과 젤을 이용하여 제조된 스판지를 SEM (JSM-5400, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였다. Curdlan 수용액을 이용하여 제조된 스판지의 경우 낮은 농도(1%)에서 판을 겹쳐 놓은 모양이었고, 높은 농도에서 좀 더 치밀한 형태가 된다. 그러나, curdlan 젤을 이용하여 제조한 스판지의 경우 낮은 농도(1%)가 높은 농도(2%)보다 공극이 많은 것을

알 수 있었다(Figure 4).

Curdlan 스판지의 흡유성 측정

Curdlan 스판지 흡유성은 수용액 상태에서 제조한 스판지의 경우와 젤로 제조된 스판지의 경우로 나누어 측정하였다. Curdlan 농도 1~4% 범위에서는 수용액으로 제조한 스판지가 젤로 제조한 스판지보다 흡유성이 더 좋은 것을 확인 할 수 있었다. 수용액 상태에서 제조한 스판지에서는 1%(w/v)와 1.5% (w/v) 농도로 제조된 스판지의 흡유성이 870%와 737%로 좋은 것을 알 수 있었고, 젤 상태에서 제조된 스판지는 1%(w/v) 농도로 제조된 스판지의 흡유성이 793%로 좋은 것을 알 수 있었다(Figure 5-6).

Curdlan 스판지의 흡유성과 흡수성 측정

Curdlan 수용액으로 제조된 스판지의 흡유성과 흡수성을 동시에 측정한 결과 1%(w/v)에서는 스판지 1 g당 기름 7 mL과 물 1.5 mL을 동시에 함유하는 것을 확인 할 수 있었다. 흡유성 측정 결과와 유사하게 1%(w/v)와 1.5%(w/v) 농도로 제조된 스판지의 흡유성이 좋은 것을 알 수 있었고, 흡수 또한 1.5%(w/v) 농도로 제조된 스판지에서 많이 일어나는 것을 알 수 있었다(Figure 7).

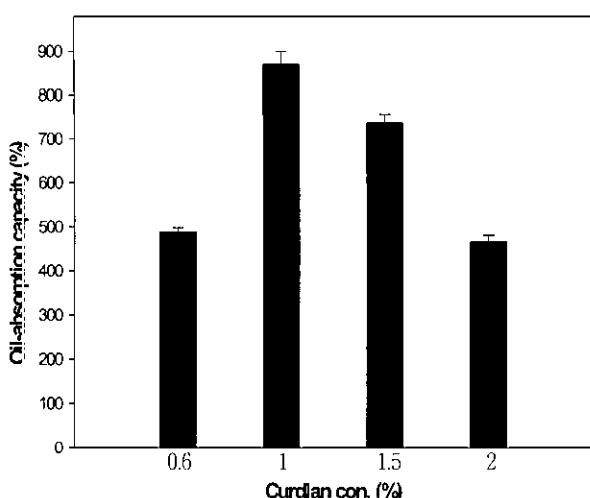


Figure 5. Ratio of oil content with various concentrations of curdlan sponge in solution.

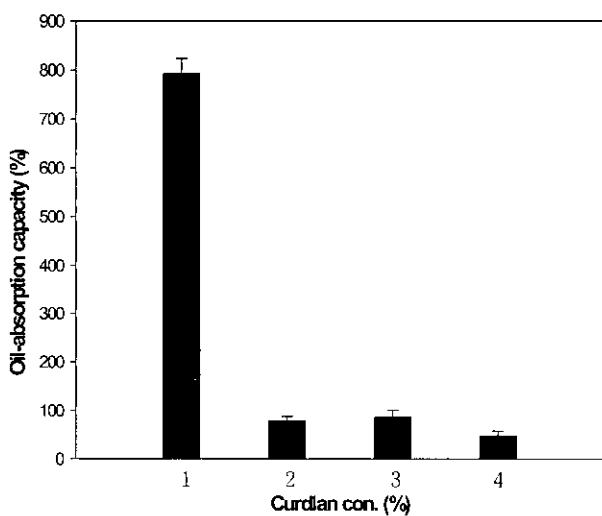


Figure 6. Ratio of oil content with various concentrations of curdlan sponge in gel.

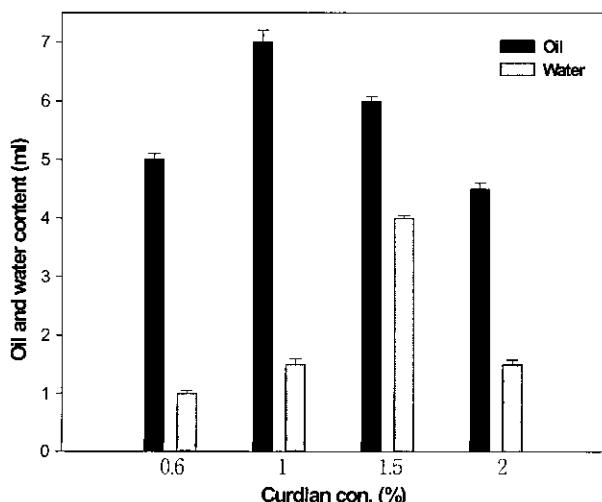


Figure 7. Content of oil and water with various concentrations curdlan sponge in sloution.

요약

Curdlan의 혼탁액은 50°C 정도의 열에서 용해가 일어나 겔이 형성되는 경향을 보였으며, pH 11.0정도에서 용해가 일어나기 시작하는 것을 알 수 있었다.

Curdlan 스푼지는 겔과 수용액 상태에서 각각 제조할 수 있었고, SEM을 이용하여 스푼지의 형태를 관찰할 수 있었다. Curdlan 수용액으로 제조된 스푼지의 흡유성은 1%(w/v)와 1.5%(w/v)일 때 870%와 737%로 좋은 것을 알 수 있었다. Curdlan 수용액과 겔에서 제조된 스푼지의 흡유성을 비교하였을 때, 수용액 상태에서 제조된 스푼지가 농도 1-4%(w/v)에서 더 뛰어난 것을 알 수 있었다. Curdlan 수용액 상태에서 제조된 스푼지의 흡유성과 흡수성을 비교했을 때 물보다 기름을 보다 많이 흡유하는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다.

감사

이 논문은 디.엠.제이 회사의 연구비에 의해 지원되었으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Jung, I. S. (1998), Oil-absorbent film and Oil-absorbent film roll, *J. Environment Hi-Techn.*, **6**(9), 74-75.
- Harada, T., M. Masada, K. Fusimori, and I. Maeda (1996), Production of a Firm, Resilient Gel-forming Polysaccharide by a Mutant of *Alcaligenes faecalis* var *myxogenes* 10C 3, *Agri. and Biochem.*, **30** 2, 196-198.
- Harada, T., A. Misaki, and H. Saito (1968), Curdlan : A Bacterial Gel-forming β -1.3 glucan, *Arch. Biochem. Biophys.*, **124**, 292-298.
- Nakao, Y., A. Konno, T. Taguchi, T. Tawada, H. Kasai, J. Toda, & M. Terasaki (1991), Curdlan: properties and application to food, *J. Food Sci.*, **56**, 769-772, 776.
- Konno, A., H. Kimura, T. Nakagawa, & T. Harada, (1978), *Nippon Nogei Kagaku Kaishi*, **52**, 247-250