

생분해성 유류고형화제의 제조와 효소에 의한 생분해 특성

김 정 두 · 유 수 용 · 이 민 규

부경대학교 응용화학공학부

(2005년 5월 11일 접수; 2005년 10월 12일 채택)

Preparation of Biodegradable Oil Gelling Agent and Biodegradation Characteristics by Enzyme

Jung-Du Kim, Su-Yong Yoo and Min-Gyu Lee

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Manuscript received 11 May, 2005; accepted 12 October, 2005)

Biodegradable oil gelling agent was prepared, and their oil absorption capacities using light oil, lubricant oil and corn oil were investigated. The result showed that the oil absorption capacity was depended on the amount of surfactant and starch added, and was increased in the order of light oil, lubricant oil and corn oil. Also, the oil-absorption capacity was saturated within 30 min at 18°C. The biodegradability of the prepared biodegradable oil gelling agent was also studied by determination of reduced sugar produced after enzymatic hydrolysis. Their surface morphologies and thermal properties of the prepared biodegradable oil gelling agent were observed by scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively.

Key Words : Biodegradable oil gelling agent, Oil absorption capacity, Enzyme

1. 서 론

오늘날 기름에 의한 환경오염은 선박사고에 의한 해양 유류오염 뿐만 아니라, 가정이나 공장에서 폐기되는 폐유나 기계유 등 다양한 원인에 의해 발생되고 있다¹⁾. 특히, 수송 사고 등으로 인하여 해양이나 하천에 유출된 유류는 단시간 내에 광범위하게 확산되어 피해 범위가 매우 넓은 뿐 아니라 환경적으로나 사회적으로 그 휴유증이 매우 크므로 유출된 유류의 방제는 매우 신속하고 철저하게 이루어져야 한다. 이러한 유출된 유류를 처리하는 방법에는 흡착제를 사용하는 흡착 방법, 분산 혹은 침전시키는 방법, 유처리제를 사용하여 분산하는 화학적 처리방법이 있다^{2~4)}. 그러나 이들 방법은 생산비가 높고, 회수 및 처리에 많은 문제점이 있을 뿐만 아니라 유처리제의 독성으로 인하여 2차 오염 문제가 야기됨으로써 그 사용에 한계가 있다⁵⁾. 현재 일반적인 유출유 방제방식으로는 유출된 유류 주위에 오일펜

스를 둘러치고 유회수기(oil skimmer)를 동원하여 유출유를 회수하거나 흡착제를 뿌려서 유출유를 제거한다. 이러한 물리적인 제거가 불가능할 정도로 광범위하게 유출되었을 때는 유처리제 또는 분산제를 살포하여 분산 처리하는 방법이 주로 시행되고 있다. 그러나 파도가 높거나 조류가 심할 때는 오일펜스의 설치가 어려워 사용에 어려움이 있고, 사용한 유화제의 침전으로 인한 2차 오염 문제 때문에 최근에는 유류고형화제를 사용하여 유출된 유류를 처리하는 연구가 이루어지고 있다^{6,7)}. 유류고형화제를 이용하여 하천이나 해상에 유출된 유류에 투여하면 유류고형화제는 유출된 기름과 신속히 작용하여 덩어리를 형성하며, 형성된 덩어리는 비중이 낮아 물에 뜨기 때문에 이를 제거하면 유출유를 2차 오염 없이 효과적으로 처리할 수 있다⁷⁾. 그러나 방제 작업 과정에서 바람 등에 의해 오염 지역 외부로 날려 나갈 경우에는 회수에 어려움이 있으므로, 유류 고형화제에 생분해능을 부여하면 미회수된 유류 고형화제는 시간이 경과함에 따라 자체 분해되므로 환경에 미치는 영향을 최소화 할 수 있을 것으로 기대된다.

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-620-1468
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

고분자에 생분해성을 부여하기 위해서는 생분해가 되는 고분자를 합성하여 사용^{8,9)}하거나, 또는 전분, 단백질, 핵산, 다당류, 폴리에스테르 등과 같은 천연고분자를 공중합 혹은 블렌딩함으로써 대상고분자에 생분해성을 부여¹⁰⁻¹⁶⁾ 할 수 있다. 특히, 전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물로서 생분해성이 뛰어나고 가격이 저렴하기 때문에 분해성 플라스틱, 필름, 농업용 재료, 의약품 재료 등 많은 분야에서 적용되고 있다¹⁷⁻²⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 유류고형화제의 주성분(50~70%)인 styrene butadiene styrene(SBS)에 전분을 첨가하여 생분해성을 갖는 생분해성 유류고형화제(S-SBS)를 제조하여 기름에 대한 흡유능력과 생분해도를 조사하였으며, thermogravimetric analysis(TGA)를 이용하여 열적 안정성을 조사하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 시약

Styrene butadiene styrene(SBS) 공중합체는 polystyrene와 polybutadiene의 무게비가 30 : 70인 Sunray International사(HONGKONG)의 YH-791H를 구입하여 사용하였고, 전분은 옥수수 전분(Kanto Chemical), 계면활성제는 polyoxyethylene nonylphenyl ether(HLB=8, 동남합성공업)를 사용하였다. 생분해성 유류고형화제의 생분해도를 측정하기 위하여 사용한 효소는 Bacillus로부터 추출된 α-amylase를 Sigma(A6380)에서 구입하여 사용하였다. 그리고 분해된 환원당의 농도를 측정하기 위해 3,5-dinitrosalicylic acid와 potassium sodium tartrate tetrahydrate(Rochelle salt)을 삼천화학(주)에서 1급 시약을 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. S-SBS 제조

본 연구에서 호화전분 및 S-SBS는 교반기와 환류냉각기, 분액 깔대기, 온도계가 장착된 1L 사구 플라스크를 사용하여 제조하였다. 먼저 4구 플라스크에 5 g의 전분과 95 g의 물을 혼합시킨 후 온도를 서서히 증가시키면서 80°C에서 약 30분간 호화시켜 5%의 호화전분을 제조하였다²¹⁾. 제조한 호화전분에 계면활성제를 넣어 고루 섞은 뒤 cyclohexane에 녹인 SBS를 넣고 1시간 교반하여 S-SBS를 제조하였다. 이때 S-SBS는 SBS에 대한 전분의 함량을 각각 0%(SBS), 5%(S-SBS5), 10%(S-SBS10), 20%(S-SBS20), 30%(S-SBS30)가 되게끔 제조하였다. 제조된 S-SBS는 50°C에서 24시간 건조시킨 후 0.5 cm × 0.5 cm × 0.8 mm로 잘라 차후 실험에 사용하였다.

제조한 S-SBS의 열적안정성은 Thermogravime-

tric Analyzer(TGA, Perkin Elmer, Pyris1)를 사용하여 측정하였다. 또한 효소에 의해 분해된 시료를 건조시킨 다음 금으로 코팅 처리하여 주사전자현미경(Scanning electron micrograph, Hitachi S-2700)을 사용하여 사진 촬영하였다.

2.2.2. 흡유능 실험

제조한 S-SBS의 흡유능을 측정하기 위하여 경유(light oil), 윤활유(lubricant oil), 식용유(corn oil) 등을 사용하였다. 먼저 S-SBS 시료 2 g을 상온에서 기름 10 mL에 30분간 담가 기름을 흡수시켜 팽윤된 시료를 90 μm sieve에 놓고서 팽윤된 시료 표면에 묻어 있는 기름을 제거한 후 무게를 측정하였다. 팽윤된 시료의 무게(W)와 팽윤 전의 무게(W₀)에 의하여 시료의 흡유능은 다음의 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$Q \text{ (Absorption capacity)} = \frac{W - W_0}{W_0} \quad (1)$$

2.2.3. S-SBS의 효소반응

인산 완충용액 1 mL를 시험관에 담은 후 시료 10 mg을 넣고서 80°C로 조절된 shaking water bath에 5분간 담가 온도가 80°C에 도달하였을 때 일정농도의 α-amylase 효소용액 1 mL를 넣고서 일정시간동안 반응시켰다²¹⁾. 반응 후 분해생성물인 환원당의 농도는 DNS 법²²⁾에 의해 측정하였다. 반응 후 분해산물인 환원당의 농도를 측정하여 전분을 충전한 S-SBS의 환원당 농도(C)와 순수 전분의 환원당 농도(C₀)로부터 다음 식 (2)에 의해 생분해도를 구하였다.

$$Biodegradation (\%) = \frac{C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Fig. 2는 전분 함량을 20%로 고정하고 계면활성제의 첨가량을 달리하여 제조한 S-SBS20의 흡유능과 생분해를 살펴본 결과이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 계면활성제의 양이 증가함에 따라 흡유능이 증가하다가 0.45%일 때 식용유, 윤활유, 경유의 흡유능이 각각 1.01, 1.25, 2.23 g/g로 가장 높게 나타났으며, 계면활성제가 그 이상 첨가되는 경우에는 흡유능이 저하되는 것으로 나타났다. 또한 Fig. 2에 나타난 생분해도의 경우도 계면활성제량을 증가시키기에 따라 서서히 증가하다가 계면활성제의 양이 0.45%이상에서는 생분해도가 감소하는 것으로 나타났다. 이로부터 생분해성을 갖는 전분과 SBS를 혼합할 때 투입하는 적절한 계면활성제의 양을 알 수 있었다.

Fig. 3은 전분을 20% 첨가한 S-SBS20의 흡유 시간에 따른 흡유능 변화를 나타낸 것으로, 흡유 실험은 온도 18°C에서 60 min간 운전하면서 수행하였

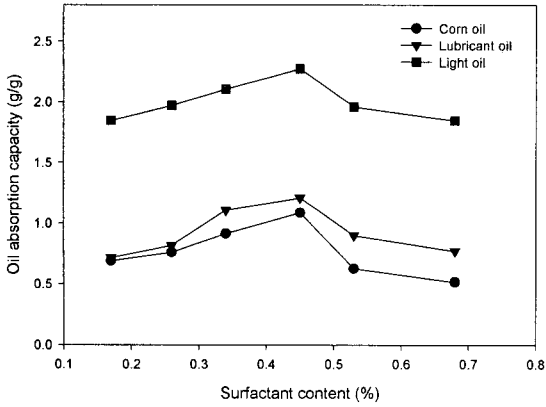


Fig. 1. Effect of oil absorption capacity for S-SBS20 on the surfactant content.

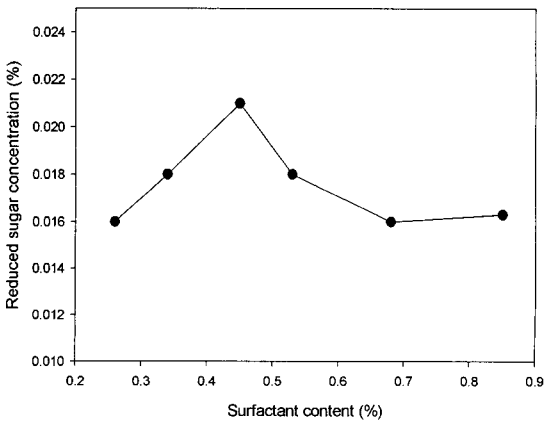


Fig. 2. Effect of reduced sugar concentration for S-SBS20 on the surfactant content.

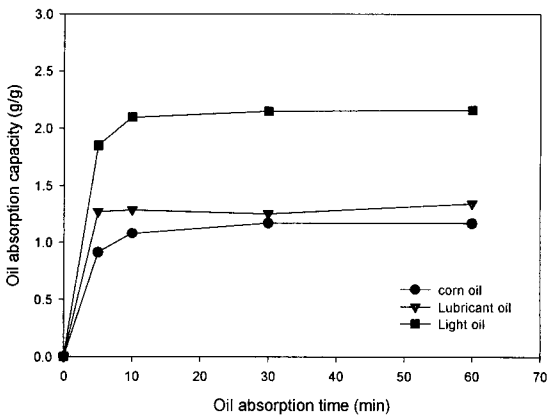


Fig. 3. Oil absorption capacity of S-SBS20.

다. 모든 기름에서 10 min 이전에는 급속한 흡유 능력을 보이지만 10 min 이후에는 서서히 흡유가 일어나 평형값을 보였다. 따라서 본 연구에서는 기름에

Table 1. Q_{max} and K values of S-SBS20

Samples	$K(1/min)$	Q_{max}
Corn oil	0.203	1.17
Lubricant oil	0.213	1.34
Light oil	0.143	2.16

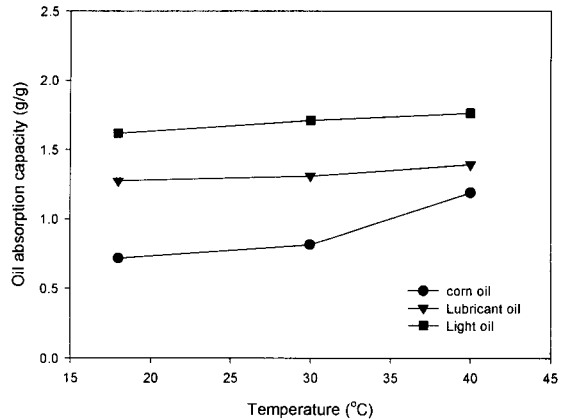


Fig. 4. Effect of oil absorption capacity for S-SBS20 on the oil temperature.

대한 흡유 시간을 30 min으로 고정하고 실험하였다. S-SBS20의 경우에는 각 기름에 대하여 흡유능은 다소 떨어지지만 흡유 속도는 전분을 첨가하지 않은 유류고형화제⁷⁾와 비슷하게 나타났다. 그리고 식용유와 같은 고점성유(corn oil) 보다는 경유와 같은 저점성유(light oil)에 대하여 높은 흡유능을 나타내었다.

한편, 사용한 기름에 대하여 S-SBS의 시간에 따른 흡유능의 속도 변화를 Yao와 Zhou²³⁾이 제시한 다음의 속도식을 사용하여 검토하였다.

$$\frac{dQ}{dt} = K(Q_{max} - Q) \quad (3)$$

여기서, t 는 흡유 시간(min), Q 는 임의의 시간에서 흡유량(g/g), Q_{max} 는 최대 흡유량(g/g), K 는 흡유 속도상수(1/min)이다.

식 (3)을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln\left(\frac{Q_{max}}{Q_{max} - Q}\right) = Kt \quad (4)$$

Fig. 3에 주어진 자료를 위의 식에 대입하여 각 기름에 대해 구한 최대 흡유량 Q_{max} 및 흡유 속도상수 K 를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 4는 흡유 온도에 따른 S-SBS20의 흡유능을 살펴본 것이다. 흡유 온도를 18°C, 30°C, 40°C로 달리 한 경우에 각 기름에 대한 흡유능을 흡유 시간 5분에서 살펴본 결과 그림에서 보는 바와 같이 각 기름

에 대한 흡유능은 온도가 상승함에 따라 큰 차이는 없으나 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 기름의 종류에 따라서는 흡유능 큰 차이를 보임으로써 기름의 종류가 어떤 형태인지가 흡유능에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 S-SBS의 전분 충전량을 0~30%로 변화시키기에 따른 흡유능을 살펴본 것으로 전분의 함량이 높아질수록 흡유능이 조금씩 낮아지는 것으로 나타났다.

Table 2는 전분 함량에 따른 S-SBS의 효소에 의해 분해되어 생성된 환원당 농도를 나타낸 것이다. 본 연구에서 효소반응은 효소농도를 200 unit/mL로 고정하고서 선행연구²⁰⁾에서 얻은 α -amylase의 최적 조건인 pH 7.0, 온도 80°C에서 수행하였다. 분해생성물인 환원당 농도는 전분 함량이 5%에서 30%로 증가함에 따라 0.012에서 0.033%로 증가하는 것으로 나타났다. 이 경우 충전된 전분이 α -amylase에 의해 빠르게 dextrin, maltotriose, glucose으로 분해되고, 곧이어 중간 생성물인 dextrin이 maltotriose, maltose, glucose로 분해됨으로써 전분의 함량이 증가할수록 환원당의 농도가 증가하는 것으로 사료된다²⁴⁾. 또한, Table 2에서 보면 평균적으로 19.7%가 분해되는데 이는 전분이 필름 내부에 분산되어 위치하게

되어 효소가 공격하지 못하고 표면의 전분과 연결상을 형성하는 부분만을 분해하기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 생분해성 유류고형화제 필름에 대하여 효소의 농도를 변화시키기에 따른 필름의 생분해도를 나타낸 것으로 효소의 농도가 증가할수록 분해되는 환원당의 농도가 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 열적 특성을 살펴보기 위하여 질소 분위기 하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정된 Thermogravimetric Analysis(TGA)와 Differential Thermogravimetry(DTG) 결과를 나타낸 것이다. TGA curve에서 초기 중량 감소율이 10% 일 때의 분해온도를 살펴보면 순수 SBS의 경우(Fig. 7(a))에는 406°C, 전분이 10% 충전된 S-SBS10(Fig. 7(b))와 전분이 30% 충전된 S-SBS30(Fig. 7(c))의 분해온도는 각각 390 및 378°C로 나타났다. Fig. 7(a)의 DTG curve를 보면 전분을 충전하지 않은 SBS의 경우에는 428°C에서 SBS의 분해가 급격히 일어나고 있다. 그러나 전분을 충전한 SBS의 경우는 Fig. 7(b)와 (c)를 보면 280°C에서 전분의 분해가 일어나고, 430°C에서 SBS의 분해가 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 S-SBS 필름 내 전분의 함량이 증가함에 따라 열적 안정성은 낮아지는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 S-SBS 필름의 효소에 의한 생분해 정도

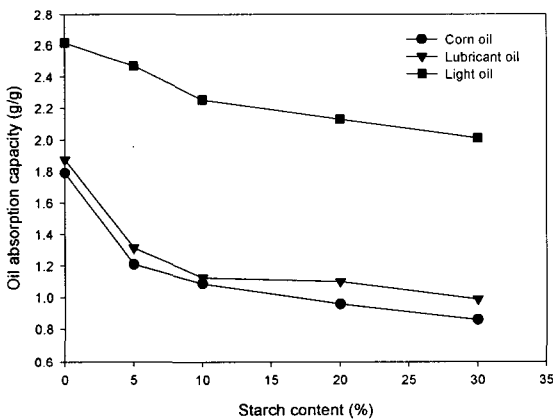


Fig. 5. Effect of oil absorption capacity on the starch content.

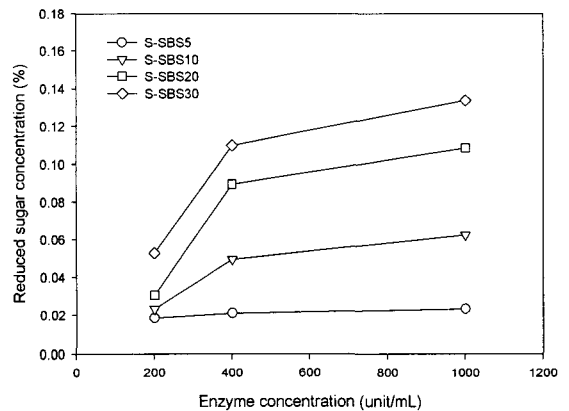


Fig. 6. Effect of reduced sugar concentration on the enzyme concentration.

Table 2. Biodegradation of S-SBS by α -amylase

Starch content (%)	Reduced sugar concentration of pure starch (%)	Reduced sugar concentration of S-SBS (%)	Degradation (%)
5	0.0331	0.010	30
10	0.0662	0.013	19
20	0.1324	0.021	15
30	0.1986	0.030	15
			19.7

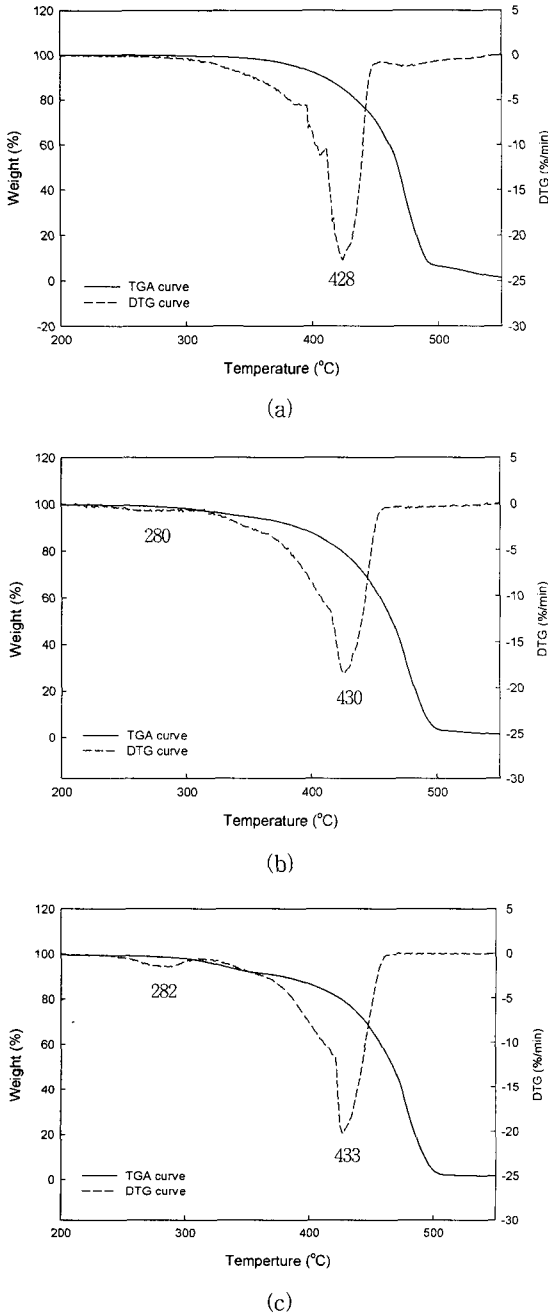
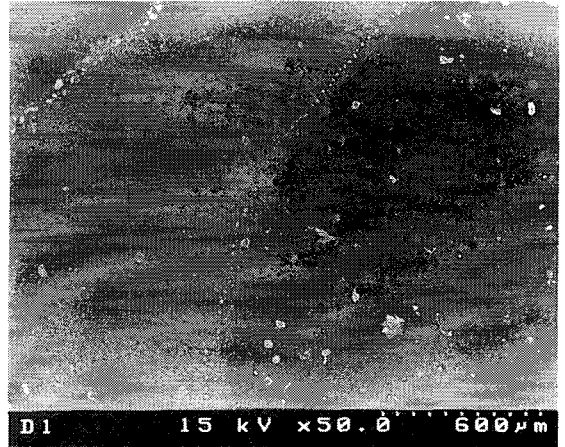
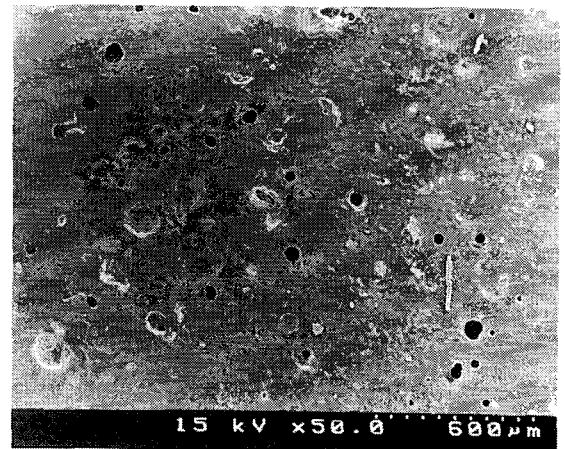


Fig. 7. TGA and DTG curves of (a) SBS, (b) S-SBS10 and (c) S-SBS30.

를 관찰하기 위하여 SEM으로 필름의 표면을 측정 한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 전분을 충전 하지 않은 SBS의 표면은 깨끗하지만 이에 반해 전 분을 충전한 S-SBS의 표면은 효소에 의해 분해가 되었음을 확인 할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 8. Scanning electron micrograph of the surface of S-SBS film after the biodegradation by α -amylase. (a) starch 0% and (b) starch 5%.

4. 결 론

생분해성 유류고형화제를 제조하고 흡유능과 효 소에 의한 생분해도를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

제조된 S-SBS의 운활유, 경유 및 식용유에 대한 흡유능은 10 min 까지는 급속히 증가하다가 10 min 이후에는 서서히 흡유가 일어나 평형값을 보였으며, S-SBS 제조 시 사용되는 계면활성제의 양에 따른 흡유능은 계면활성제의 양이 0.45%일 때 가장 높게 나타났다. S-SBS의 생분해 실험에서 전분 충전량이 증가할수록 S-SBS에 의해 분해된 환원당 농도는 증 가하는 것으로 나타났으며, 효소에 의해 분해되어진 전분의 양은 충전된 전체 전분량의 약 20%에 해당

하는 값을 나타냈다. 본 실험을 통해 제조한 S-SBS는 일반 유류고형화제 보다 친화경적인 재료인 생분해성 유류고형화제의 개발에 대한 기초 자료가 될 것으로 생각된다.

감사의 말씀

본 연구는 2005년도 지역전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Shimizu, T., Y. Koshiro, Y. Yamada and K. Tada, 1997, Effect of cell structure on oil absorption of highly oil absorptive polyurethane foam for on-site use, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 179-186.
- 2) U. S. Patent 5, 1995, 407, 575.
- 3) U. S. Patent 5, 1995, 391, 415.
- 4) Shin, Y. S., J. W. Woo, S. S. Park and J. S. Choi, 2002, Oil-absorption and thermodynamic analysis of poly (laurylacrylate) polymer, *HWANAK KONGHAK*, 40(1), 82-87.
- 5) Park, W. C. and B. G. Kwon, 1998, A study on feasibility of oil separation with oil absorbent for split oil recovery, *Kor. Inst. Ind. Safety*, 13(2), 39-44.
- 6) 고성환, 1998, 유처리제 사용이 유류분해 미생물에 미치는 영향, *첨단환경기술*, 6(9), 20-24.
- 7) Ju, C. S., S. S. Hong, D. K. Hwang, Y. I. Kim, H. J. Park and S. W. Jung, 2001, Development of oil separation process from oily waste water using oil gelling agent, *J. Envir. Sci.*, 10(6), 401-405.
- 8) Lyu, S. G., G. R. Park and G. S. Sur, 1999, Study of the synthesis of biodegradable nanocomposite, *Polymer (Korea)*, 23(6), 884-991.
- 9) Lee, C. W., 2003, Preparation and biodegradability of PBS copolymer containing terephthalate groups, *J. Korea Fiber Society*, 40(4), 330-334.
- 10) Kim, Y. W., W. Y. Cho and D. M. Cho, 1994, Characteristics of starch-filled biodegradable plastics, *Polymer (Korea)*, 5(1), 19-23.
- 11) Jo, W. Y. and D. J. Woo, 2001, Characteristics of biodegradable plastics (greenpol), *J. KOWREC*, 9(1), 30-35.
- 12) Griffin, G. J. L., 1977, Biodegradable synthetic resin sheet material containing starch and a fatty material, U.S. Patent, 4, 016, 117.
- 13) Griffin, G. J. L., 1977, Synthetic resin sheet material, U.S. Patent, 4, 021, 388.
- 14) Shan, P. B., S. Bandopadhyay and J. B. Bellare, 1995, Environmentally degradable starch filled low density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 47, 165-173.
- 15) Lim, D. L. and S. S. Im, 1992, Biodegradable polyolefin composites containing starches, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 3(3), 361-370.
- 16) Araujo, M. A., A. M. Cunha and M. Mota, 2003, Enzymatic degradation of starch-based thermoplastic compounds used in protheses: identification of the degradation products in solution, *Biomaterials*, 25(13), 2687-2693.
- 17) Kim, J. H., T. H. Park, D. M. Shin, S. H. Lee and G. Y. Han, 1994, Biodegradable characteristics of starch-filled polyethylene film by fungi, *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, 9(4), 412-417.
- 18) Kang, H. J., 1992, Biodegradable polyesters, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 3(3), 377-385.
- 19) Kim, S. H., I. J. Chin, J. S. Yoon, K. H. Lee, M. N. Kim and J. S. Jung, 1998, Biodegradable blends of PCL and starch graft derivatives, *Polymer (Korea)*, 22(2), 335-343.
- 20) Kim, J. D., S. Y. Yoo, S. K. Kam, C. S. Ju and M. G. Lee, 2004, Biodegradation of starch-filled acrylate film α -amylase, *J. Envir. Sci.*, 13(9), 827-833.
- 21) Lee, H. A., 2001, Physico-chemical properties of a corn starch, *Food Sci. Biotech.*, 10(6), 620-626.
- 22) Miller, L. G., 1959, Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar, *Anal. Chem.*, 3, 426-428.
- 23) Yao, K. J. and W. J. Zhou, 1994, Synthesis and water absorbency of the copolymer of acrylamide with anionic monomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 53, 1533-1538.
- 24) Brandam, C., X. M. Meyer, J. Proth, P. Strehaiano and H. Pingaud, 2002, A new reaction scheme for the starch hydrolysis and temperature policy influence during mashing, *Food Sci. Biotech.*, 11(1), 40-47.