

에멀전형 액막법에 의한 당 혼합물의 분리

이 상 철[†]

군산대학교 재료화학공학부
573-701 전북 군산시 미룡동 산 68
(2005년 1월 24일 접수, 2005년 3월 21일 채택)

Separation of a Sugar Mixture by Emulsion Liquid Membranes

Sang Cheol Lee[†]

School of Materials Science & Chemical Engineering, Kunsan National University,
San 68, Miryong-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea
(Received 24 January 2005; accepted 21 March 2005)

요 약

유기 붕산계 화합물과 4차 암모늄염의 혼합물을 추출제로 사용하여 에멀전형 액막법에 의한 과당과 포도당의 분리가 회분식 반응기에서 이루어졌다. 당 분리를 위해 적합한 추출제와 최적의 실험조건을 찾기 위하여 각 당에 대하여 독립적으로 추출 실험이 수행되었다. 원료상의 당 농도, 붕산계 화합물 종류와 w/o 비와 같은 여러 변수들이 과당과 포도당 분리에 미치는 영향이 조사되었으며, 이때 원료상과 회수상에서의 최종 당 농도가 분석되었다. 원료상에서의 과당/포도당 추출률 비는 매우 높았지만, 회수상에서의 당 농도는 높지 않았다. 상업적인 당 분리를 위한 에멀전형 액막 시스템 개발을 위해 보다 회수상으로 과당의 역추출을 강하게 추진할 수 있는 염을 찾는 것이 요구되었다.

Abstract – Separation of fructose and glucose was performed using emulsion liquid membranes with a mixture of an organoboronic acid and a quaternary ammonium salt as a carrier in a batch reactor. In order to find a carrier and an optimal experimental condition suitable to the sugar separation, extraction of each sugar was carried out independently. The effect of various experimental variables, such as initial concentration of sugar in the feed phase, type of organoboronic acids, and w/o ratio, on the sugar separation was investigated, and the concentrations of sugars in each aqueous phase were analyzed. The ratio of degree of extraction of fructose to that of glucose was very high, but the concentration of fructose in the receiving phase was not too high. Therefore, a stronger stripping agent in the receiving phase was required for development of a practical ELM system suitable to the sugar separation.

Key words: Fructose, Sugar Separation, Emulsion Liquid Membrane, Organoboronic Acid, Quaternary Ammonium Salt

1. 서 론

고정화된 포도당 이성질화 효소(glucose isomerase)를 사용하여 옥수수로부터 얻어진 포도당 시럽을 부분적으로 이성질화하여 생성시킨 과당과 포도당의 혼합물을 고 과당 시럽(high fructose corn syrup, HFCS)이라 한다. 이런 과당이 많이 함유된 HFCS를 정제하기 위하여 제올라이트 또는 칼슘염으로 구성된 수많은 크로마토그래피 칼럼이 사용되어 오고 있다[1, 2]. 그러나 이러한 크로마토그래피 조작이 복잡한 밸브 시스템과 특별한 칼럼 배치 때문에 정제 공정을 복잡하게 하고 관련된 장치비 및 조작비를 증가시킨다[3].

액막법(liquid membranes)에서는 추출 및 역추출이 한 단계에서 이루어진다. 이런 추출 및 역추출 공정의 결합이 평형 제한을 제거

하기 때문에, 원료상에 있는 용질의 농도가 매우 낮은 수준으로 줄어 들 수 있어서 용질이 회수상에 고도로 농축될 수 있다. 최근에, 여러 벌크 및 지지형 액막 시스템(bulk and supported liquid membrane systems)을 이용하여 당 분리를 위한 기존 크로마토그래피 시스템을 대체할 수 있는 새로운 분리 시스템 개발이 가능한지가 조사되어 오고 있다[3-6]. 액막 시스템에서 당이 촉진 수송(facilitated transport)된다는 것이 밝혀졌을지라도, 산업적 응용에 적합한 증공사모들을 이용한 지지형 액막법 또는 에멀전형 액막법(emulsion liquid membranes, ELM)에는 이러한 당 분리가 거의 적용되지 않고 있다.

이전 연구[7]에서 우리는 중성물질인 과당 추출에 적합한 에멀전형 액막 시스템을 처음으로 개발하였으며, 본 연구에서는 그 연구를 기초로 하여 과당 추출을 위한 에멀전형 액막 시스템의 최적 조작 조건을 얻을 것이고, 이러한 조건과 함께 과당과 포도당의 분리 가능성을 조사할 것이다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: lee40f@kunsan.ac.kr

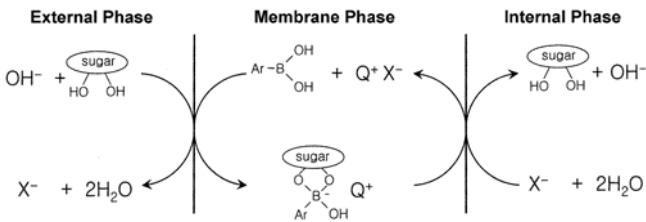


Fig. 1. Tetrahedral transport mechanism of sugar through liquid membrane.

2. 당의 이동 메커니즘(transport mechanism)

붕산계 화합물과 4차 암모늄을 추출제로 하는 액막 시스템에서 당의 이동은 tetrahedral transport mechanism에 의해 설명되고 있다. Fig. 1에 있는 tetrahedral transport mechanism에 의하면, 당은 anionic tetrahedral boronate salt의 형태로 이동되는 데, 이 복합체 염은 친유성 4차 암모늄과 이온쌍을 이룬다. 이 이동 메커니즘에 의하면 알칼리성 수용상으로부터 약간의 산성을 띄는 수용상으로 당이 이동한다고 여러 연구자들이 언급했다[8-12]. 모든 당 분자들이 수산화이온과 함께 이동되기 때문에 두 수용상간의 pH 구배를 주면, 당의 거슬림 이동(uphill transport)이 가능함을 이 이동 메커니즘은 보여 준다. 동시에, 이 이동 메커니즘은 회수상에 음이온의 농도가 높으면, 당의 역추출이 증가할 수 있음을 나타낸다.

3. 실험

3-1. 실험 재료

원료상(또는 외부 수용상)은 탄산나트륨과 탄산수소나트륨(1급, Junsei Chemical Co.)을 탈이온수에 용해시킨 완충용액에 과당(D(-)-fructose, fluka) 또는 포도당(D(+)-glucose, fluka)을 녹여서 준비하였다. 회수상(또는 내부 수용상)은 탈이온수에 황산제일철(특급, Kanto Chemicals Inc.)을 녹여 준비하였다.

액막상은 등유(비중: 0.792, Showa Chemicals Inc.)에 계면활성제 및 추출제 등을 녹여서 제조하였다. 계면활성제는 PARANOX 147 (Infinium Singapore Pte. Ltd.)과 Span 80(Sigma Chemicals Co.)이 사용되었으며, 4차 암모늄염 추출제로는 Aliquat 336(Aldrich)이 사용되었다. 총 5종류의 붕산계 화합물이 주 추출제로 사용되었는데, 각각 phenylboronic acid(PBA, Fluka), 4-tert-butylphenylboronic acid(BPBA, Aldrich), (3,5-dichlorophenyl)boronic acid(DCPBA, Combi Blocks), 3,5-bis(trifluoromethyl)phenylboronic acid(BTMPBA, Combi Blocks)와 (3,5-dibromophenyl)boronic acid(DBPBA, Combi Blocks)이었다.

3-2. 실험 방법

회수상을 유기 액막상에 천천히 부으면서 고속교반기(homogenizer, T25, IKA Lab.)로 강하게 혼합시켜 water-in-oil(w/o) 에멀전이 만들어졌다. 각 ELM 실험에서, 70 ml의 에멀전이 반응기에 있는 420 ml의 원료상에 분산되었으며, 이때 당 추출을 위한 실험에서는 원료상에 2 mM의 당 농도가 사용되었으며, 과당/포도당 분리를 위한 실험에서는 0.5, 2와 10 mM의 당 농도가 사용되었다. 원료상과 에멀전상은 터빈 임펠러를 사용하여 혼합되었고, 반응기는 25 °C로 유

지되었다. 실험동안 시료들은 반응기로부터 주기적으로 취해졌으며, 여과지로 걸러 외부 수용상을 얻은 후 원심분리기(Hettich, Universal 32)에 의해 정제되었다. 수용상에 있는 과당 및 포도당의 농도는 7.8×300 mm Cabosep Coregel-87H3 칼럼으로 장착된 HPLC를 사용하여 결정되었다. 0.02 M의 황산을 포함하는 이동상은 0.8 ml/min의 유속으로 칼럼을 통하여 흘렸다. 검출기는 굴절계(Waters 410)가 사용되었다. 이때 전형적인 포도당 및 과당의 머무름 시간(retention time)은 각각 7.03분과 7.65분이었다.

당 추출에서 특별한 언급이 없는 경우에는 아래에 서술된 기본 실험 조건을 사용하여 ELM 실험이 수행되었다. 두 추출제로는 붕산계 화합물인 BTMPBA 그리고 4차 암모늄염인 Aliquat 336이 사용되었으며, 각각의 농도는 20과 50 mM이었다. 계면활성제로는 3vol%의 PARANOX 147이 사용되었으며, w/o 비(즉, 액막상에 대한 내부 수용상의 부피비)는 1이었다. 외부 수용상에는 pH 10.3의 탄산나트륨 완충용액(이온강도: 0.12, 농도: 0.05 M)이 사용되었으며, 내부 수용상에는 0.0375 M의 황산제일철(FeSO₄)이 사용되었다. 에멀전 제조 시간 및 속도는 10분 및 12,000 rpm이었으며, 당 추출 동안 교반속도는 330 rpm이었다. 위의 당 추출 결과로부터 얻어진 최적 실험 조건을 과당/포도당 분리 실험에 이용하였으며, 자세한 당 분리 실험조건은 4-2장에 언급된다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 당 추출

4-1-1. 붕산계 화합물 추출제의 종류가 과당 및 포도당 추출에 미치는 영향

액막법에서는 추출/역추출이 한 단계에서 동시에 일어나기 때문에 원료상으로부터 회수상까지의 이동 메커니즘은 상간의 추출 원리를 통하여 이해될 수 있다. 따라서 당분리를 위한 w/o(water-in-oil-in-water) 형태의 에멀전형 액막법의 경우 전체 추출 시스템의 설계가 유기 액막상에 의해 크게 좌우된다.

수용상에 존재하는 중성물질인 과당을 유기상으로 추출하는데 적합한 유기 액막상을 선택하는 데에 있어서 두 가지 사항이 우선적으로 고려되어야 한다. 첫째는, 물리 추출(physical extraction)의 원리를 이용하기 위하여 과당 분자를 잘 용해시키는 유기 용매를 찾는 것이다. 그러나 물리 추출은 물질 전달 추진력이 낮고 선택적 분리가 어렵기 때문에 과당 추출에 적용하기에는 적합하지 않으며, 또한 과당의 용해성이 높은 유기 용매도 거의 알려져 있지 않은 실정이다. 둘째는 반응 추출(reactive extraction)의 원리를 이용하기 위하여 과당 분자와 상호작용이 있는 추출제를 찾는 것이다. 당 분리에 이용되는 가장 대표적인 추출제는 붕산계 화합물과 4차 암모늄염의 혼합물이다. 결국, 4차 암모늄염으로 가장 많이 사용되고 있는 Aliquat 336이 본 연구에서 보조 추출제로 선택되었으며, 5종의 유기 붕산계 화합물이 주 추출제로 사용하여 비교되었다.

액막내에 존재하는 붕산계 화합물의 종류를 변화시킬 때 시간에 따른 과당의 추출률 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Westmark 등[13]에 의하면, 리포솜을 통한 포도당의 이동 속도가 붕산계 화합물의 산도(Table 1의 pK_a) 뿐만 아니라 친유도(lipophilicity, Table 1의 π)에 의존하는 것으로 알려져 있다. Table 1의 값들을 참조할 때, 본 에멀전형 액막계에서 과당의 이동이 그들의 연구 결과와 비슷한 추출 거동을 나타냄을 알 수 있었다. DBPBA의 경우 산도에 대한 정

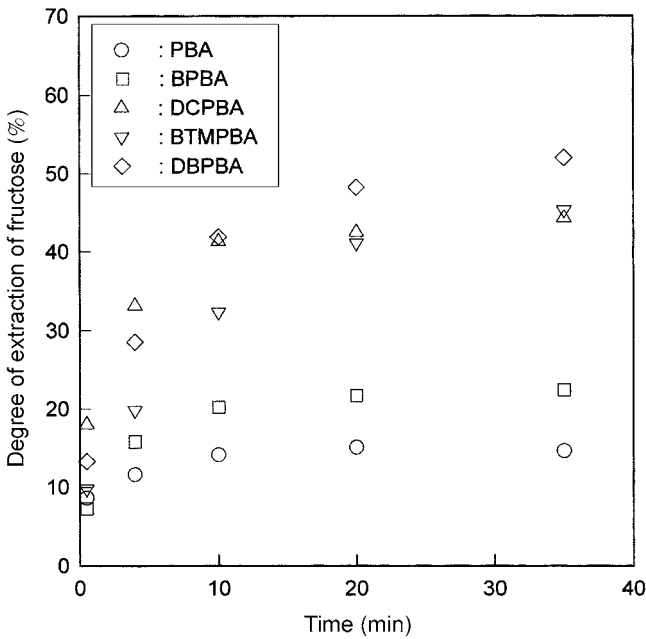


Fig. 2. Effect of organoboronic acid on the extraction of fructose.

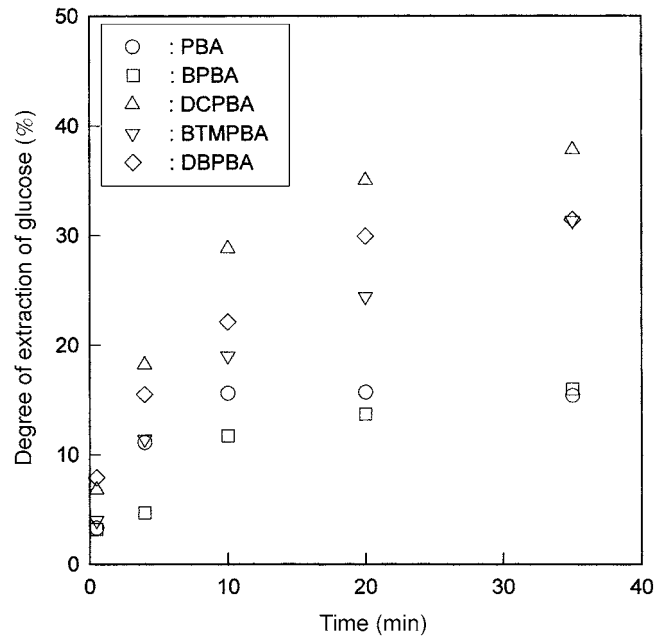


Fig. 3. Effect of organoboronic acid on the extraction of glucose.

Table 1. Values of pKa and substituent hydrophobicity constants for various phenylboronic acid derivatives[13]

Boronic acid	pK _a	Sum of the π values*
Phenylboronic acid (PBA)	8.9	0.0
4-tert-butylphenylboronic acid (BPBA)	9.3	1.98
3,5-dichlorophenylboronic acid (DCPBA)	7.4	1.42
3,5-bis(trifluoromethyl)phenylboronic acid (BTMPBA)	7.2	1.76
3,5-dibromophenylboronic acid (DBPBA)	-	1.72

*Sum of hydrophobicity constants for aryl substituents excluding the boronic acid

확한 값이 알려져 있지 않지만, 유사한 분자형태인 DCPBA와 비슷한 값을 가질 것으로 추정되고 높은 친유도 값을 갖기 때문에 높은 추출률이 얻어진 것으로 보인다.

과당과 포도당 혼합물로부터 과당을 분리하는 데 적합한 붕산계 화합물은 과당에 대하여는 높은 추출률을 주고 포도당에 대하여는 낮은 추출률을 주어야 한다. 이러한 목적을 완수하기 위하여, 과당 추출의 경우와 동일한 붕산계 화합물들을 사용할 때 시간에 따른 포도당의 추출 정도에 대한 조사가 필요했다. 이에 대한 실험 결과가 Fig. 3에 보여진다. 포도당의 추출 거동이 과당의 경우와 마찬가지로 산도와 친유도에 의하여 설명될 수 있었지만, 특히 DCPBA가 상대적으로 높은 추출률을 나타내었다. Table 2는 과당과 포도당의

최종 추출률(즉, 35분에서 추출률) 비를 보여주는데, DBPBA와 BTMPBA를 사용할 경우 상대적으로 높은 과당/포도당 추출률 비가 얻어졌고 또한 최종 추출률도 높게 유지됨을 알 수 있었으며, 따라서 이 두 붕산계 화합물들이 당 분리에 적합한 추출제라고 결론지었다. 보다 아래에서는 과당 추출을 최적화하기 위한 추가적인 실험이 수행되었는데, DBPBA에 비하여 비교적 가격이 저렴한 BTMPBA가 주 추출제로 사용되었다.

4-1-2. 내부 수용상 염 농도가 과당 추출에 미치는 영향

철이온은 당과의 상호작용이 강하여 복합체를 형성하는 것으로 알려져 있다[14-17]. 이러한 복합체 형성이 내부 수용상에 있는 순수한 과당의 농도를 낮추어 외부와 내부 수용상간의 과당에 대한 물질 전달 추진력을 높게 유지시켜줄 것으로 예상되었으며, 따라서 내부 수용상에 철이온을 포함하는 황산제일철을 용해시켜 과당 추출 실험을 수행하였다. 일반적으로 에멀전형 액막법에서는 외부 수용상 보다 내부 수용상의 이온 강도가 훨씬 크면 에멀전 팽윤이 심하게 일어날 수 있다. 따라서, 두 수용상간의 이온 강도 비를 일정하게 유지시키면서 황산제일철의 농도가 추출에 미치는 영향이 조사되었는데, Fig. 4와 같은 실험 결과가 얻어졌다. 이때 외부수용상으로는 탄산완충용액이 사용되었다. 초기 추출 속도는 내부 수용상의 황산제일철 농도가 증가함에 감소하는 경향을 보였다. 반면, 최종 추출률은 황산제일철의 농도가 증가함에 따라 증가하다가, 황산제일철 농도가 0.075 M일 때 최대값을 갖은 후 감소하였다. 따라서, 이 황산제일철 농도가 당 분리실험에서 최적값으로 사용되었다.

Table 2. Final degree of extraction of each sugar in the ELM experiment and their ratio

Extractant	PBA	BPBA	DCPBA	BTMPBA	DBPBA
Experimental results					
Final degree of extraction of fructose (A)	15.4	20.6	44.3	45.3	52.0
Final degree of extraction of glucose (B)	15.4	16.0	37.8	31.3	31.4
A/B	1.00	1.29	1.17	1.45	1.66

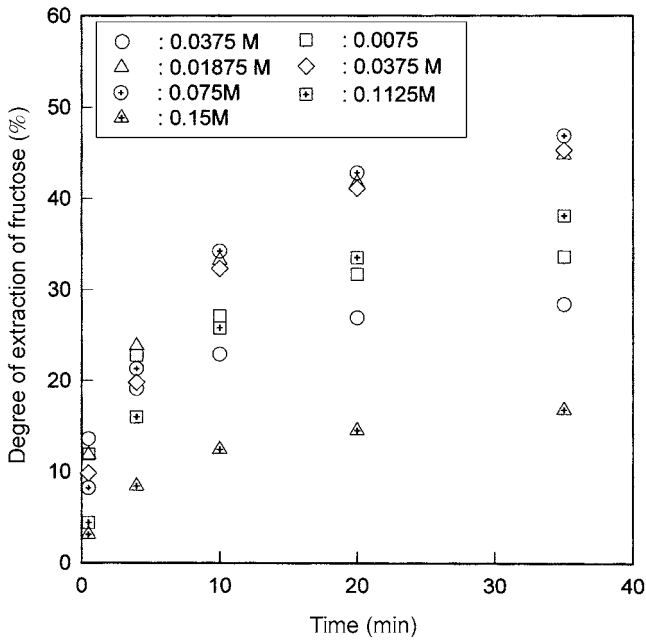


Fig. 4. Effect of concentration of FeSO₄ in the internal phase on the extraction of fructose (Ratio of ionic strength of the external phase to that of the internal phases=0.8).

4-1-3. 교반속도가 과당 추출에 미치는 영향

교반속도가 과당 추출률에 미치는 영향이 Fig. 5에 보여 진다. 교반속도가 증가하면 과당의 초기 추출 속도가 증가하는데, 이것은 외부 수용상내에서의 물질 전달 저항이 줄어들며 동시에 에멀전 방울의 크기가 작아져 총 물질전달 면적이 증가하게 되기 때문이다[18]. 교반속도가 410 rpm인 경우에는 최종 추출률이 330 rpm인 경우보다 약간 낮은데, 이는 교반속도가 빠른 큰 전

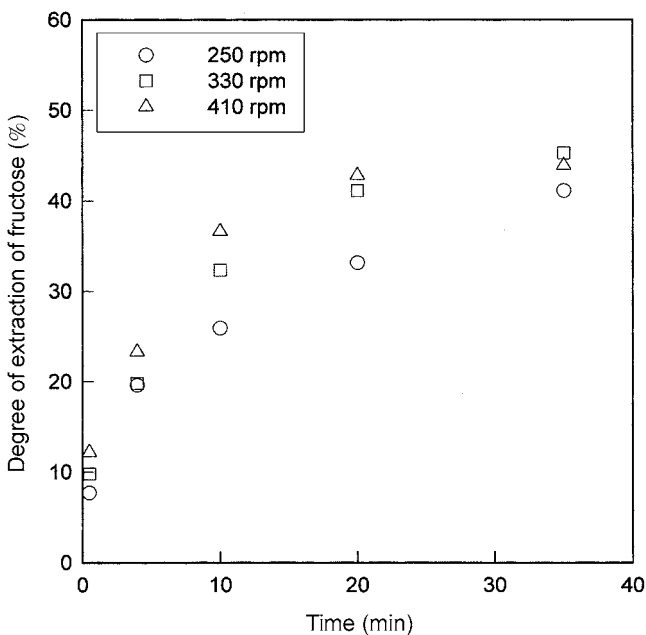


Fig. 5. Effect of stirrer speed on the extraction of fructose.

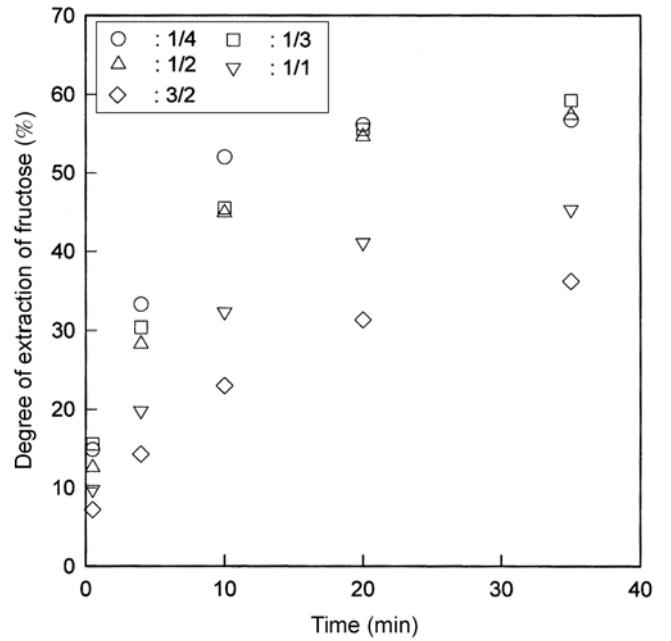


Fig. 6. Effect of w/o ratio on the extraction of fructose.

단하에서 추출에 의해 에멀전으로 과당이 전달되는 속도보다 막의 안정성 저하로 내부 수용상내의 과당이 외부 수용상으로 누출되는 속도가 크기 때문이다.

4-1-4. w/o 비가 과당 추출에 미치는 영향

에멀전형 액막법에서 어떤 용질의 추출에 가장 큰 영향을 주는 주요한 실험 인자 중의 하나가 w/o 비, 즉 유기 액막상에 대한 내부 수용상의 부피비이다[19]. 일반적으로, 에멀전의 w/o 비가 1/1 보다 클 경우에 그 점도가 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다. Fig. 6은 w/o 비가 과당의 추출에 미치는 영향을 조사하였는데, 대체로 w/o 비가 증가함에 따라 추출률이 감소함을 알 수 있었다. 이러한 결과에 대해 우리는 다음과 같은 두 가지 설명을 줄 수 있다. 첫째는 위에서 언급한 것처럼 w/o 비가 증가함에 따라 높은 에멀전 점도로 인하여 에멀전 방울의 크기가 증가하여 총 물질 전달 표면적이 작아지기 때문에 추출속도가 감소한다. 특히 w/o가 1/1 보다 큰 경우에 이러한 영향이 매우 큰 것으로 알려져 있다. 둘째는, 외부 수용상과 에멀전상의 부피비가 일정하기 때문에 w/o 비가 큰 경우에 액막상에 존재하는 추출제의 절대양이 작기 때문에, 낮은 추출제-과당 반응용량을 갖게 되어 추출속도를 저하시킨다. 한편, w/o 비가 1/4인 경우에 내부 수용상의 부피가 가장 작아 역추출을 위한 황산제일철의 절대양이 매우 적음에도 불구하고 최종 추출률이 다른 1/3 또는 1/2와 비교하여 그다지 낮지 않은데, 이러한 결과는 황산제일철의 역추출 능력이 그다지 크지 않다는 것을 나타낸다.

4-1-5. 계면활성제 종류 및 농도가 과당 추출에 미치는 영향

Fig. 7은 액막상에 존재하는 계면활성제의 종류 및 농도가 과당 추출에 미치는 영향을 보여 준다. 본 연구에서는 계면활성제로 PARANOX 147(nonionic polyamine) 또는 Span 80(sorbitan monooleate)을 사용하였는데, 이 분자들은 외부 수용상/액막상 또는 내부 수용상/액막상 계면에 포화되어 계면활성제 층(surfactant

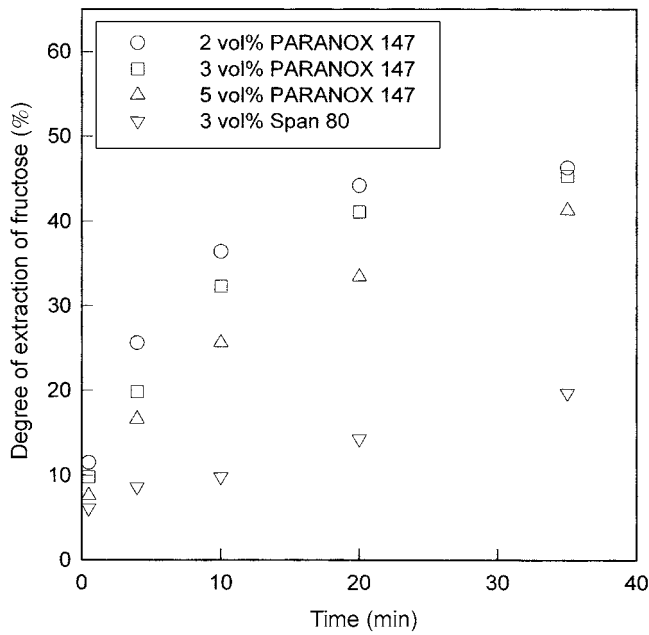


Fig. 7. Effect of surfactant type and concentration in the membrane phase on the extraction of fructose.

layer)을 형성한다. 일반적으로 PARANOX 147과 같은 폴리아민계 계면활성제가 계면에서 보다 응축된 흡착경막(adsorption film)을 만들어 Span 80보다 낮은 투과속도를 나타내지만, 반면에 막의 안정성을 높이는 것으로 알려져 있다[18]. Span 80을 사용할 경우 PARANOX 147과 비교하여 훨씬 낮은 추출률이 얻어졌는데, 이는 분산계화합물과 4차 암모늄염의 혼합물로 추출제를 사용하는 본 에멀전형 액막 시스템에서는 Span 80에 의한 막 안정성 저하가 매우 심각하다는 것을 나타내준다. PARANOX 147의 농도가 증가함에 따라 추출속도가 감소하였으며 이는 계면활성제의 농도증가와 함께 액막의 점도가 증가하여 액막내에서 추출제 또는 과당복합체의 확산속도가 저하되었기 때문이다. 한편, 수용상에 약간의 용해성이 있는 추출제를 사용했음에도 불구하고, 예상과 달리 2 vol%

Table 3. Basic experimental condition for sugar separation

Parameters	Experimental condition
Stirrer speed	330 rpm
Feed phase	0.1 M sodium carbonate buffer
Sugar concentration	0.5, 2, 10 mM
Organoboronic acid	40 mM BTMPBA or DBPBA
Quarternary ammonium salt	50 mM Aliquat 336
Surfactant	2 vol% PARANOX 147
Receiving phase	0.075 M FeSO ₄
w/o ratio	1/3 or 1/1

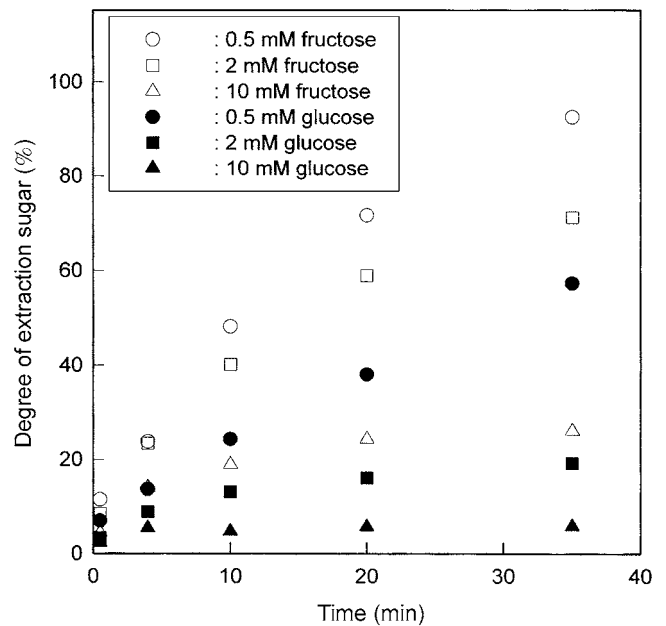


Fig. 8. Effect of initial concentration of sugar on the sugar separation (w/o ratio: 1/3, boronic acid: BTMPBA).

의 낮은 PARANOX 농도에서도 막의 안정성이 유지됨을 알 수 있었다.

Table 4. Ratio between final degrees of extraction of fructose and glucose, and concentration ratio of the sugars in the internal phase obtained after the end of extraction

w/o ratio	Organoboronic acid	Initial sugar concentration	Ratio of degree of extraction (DE _f /DE _g) ^a	Concentration ratio (C _f /C _g) ^b	
1/3	BTMPBA	0.5	1.6 (92.5/57.3)	-	
		2	3.7 (71.2/19.2)	0.8 (0.48/0.58)	
		10	4.5 (26.1/5.8)	0.8 (5.1/6.1)	
	DBPBA	0.5	1.8 (96.4/54.5)	0.2 (0.0138/0.0655)	
		2	3.2 (78.4/24.5)	0.6 (0.36/0.65)	
		10	4.2 (22.6/5.3)	1.1 (5.2/4.7)	
	1/1	BTMPBA	0.5	3.0 (79.9/26.8)	0.1 (0.01/0.078)
			2	3.6 (62.5/17.5)	1.3 (0.8/0.6)
			10	2.8 (22.1/7.9)	1.0 (5.13/5.31)
DBPBA		0.5	4.0 (75.4/19.0)	0.8 (0.08/0.1)	
		2	4.6 (62.0/13.4)	0.9 (0.62/0.66)	
		10	2.5 (23.5/9.5)	0.9 (6.0/6.8)	

^aDE_f and DE_g are final degrees of extraction of fructose and glucose, respectively.

^bC_f and C_g are concentrations of fructose and glucose in the internal phase, respectively.

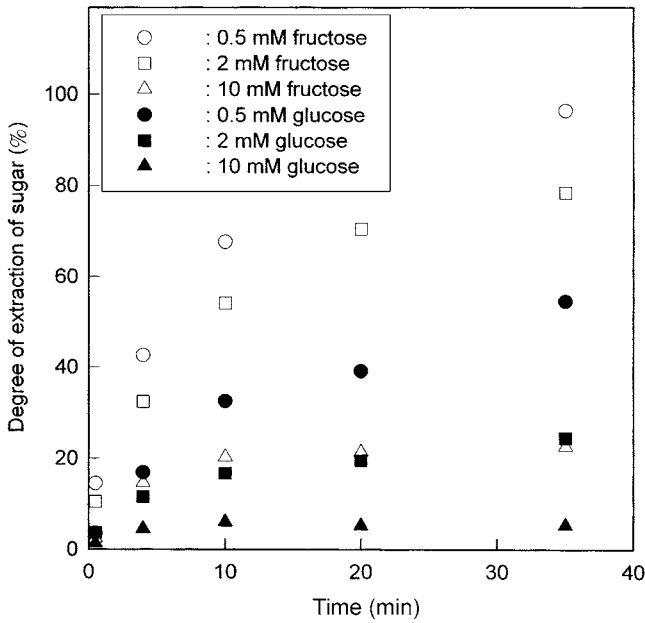


Fig. 9. Effect of initial concentration of sugar on the sugar separation (w/o ratio: 1/3, boronic acid: DBPBA).

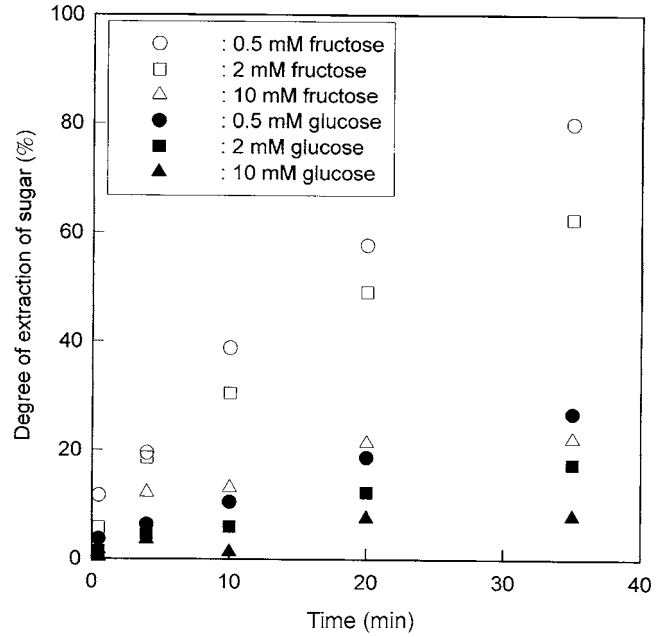


Fig. 10. Effect of initial concentration of sugar on the sugar separation (w/o ratio: 1/1, boronic acid: BTMPBA).

4-2. 과당/포도당 분리

위에서 얻어진 과당 추출에 대한 실험결과 외에도 우리는 이전 연구[7]에서 과당 추출에 대한 적합한 BTMPBA와 Aliquat 336의 농도를 얻었다. 이러한 과당 추출 결과들을 과당과 포도당 분리를 위한 최적 실험조건을 얻는데 사용하였으며, 그 실험 조건을 Table 3에 나타내었다.

Fig. 8은 주 추출제로 BTMPBA를 사용하고 w/o 비가 1/3일 때의 과당과 포도당의 분리 실험 결과를 보여준다. 이 결과는 과당과 포도당의 초기 농도가 각각 0.5, 2와 10 mM인 3개의 다른 ELM 실험에서 시간에 따른 외부 수용상에 있는 각 당의 농도 변화를 나타낸다. 0.5 mM과 같은 낮은 농도에서는 90%가 넘는 과당의 최종 추출률이 얻었지만, 10 mM의 경우에는 최종 추출률이 30%에도 미치지 못하였다. 과당/포도당의 최종 추출률 비를 Table 4에서 볼 수 있는데, 초기 당 농도에 따라 달라지지만 1.6-4.5 배로 비교적 높은 값이 얻어졌다. 한편, 추출 종료 후 내부 수용상에서의 당 농도를 Table 4에서 볼 수 있는데, 그 과당 농도가 초기 원료 농도보다 높지 않았으며, 과당/포도당 농도비도 0.8밖에 되지 않았다. 이러한 결과는 내부 수용상으로 사용된 황산제일철 수용액이 역추출을 강하게 이끌어내지 못함을 보여준다.

Fig. 9는 주 추출제로 DBPBA를 사용하고, w/o 비가 1/3일 때 과당과 포도당의 분리 실험 결과를 보여준다. 당의 초기 농도가 0.5 mM인 경우에는 거의 100%에 이르는 과당의 최종 추출률이 얻어졌지만, BTMPBA와 마찬가지로 당의 초기농도가 증가함에 따라 최종 추출률이 급격히 줄어들음을 알 수 있었다. 과당/포도당의 최종 추출률비는 1.8-4.2로 BTMPBA와 거의 유사한 값이 얻어졌으며, 내부 수용상에서의 과당/포도당 농도비는 0.2-1.1 정도 밖에 되지 않았다.

Fig. 10과 11은 각각 주 추출제로 BTMPBA와 DBPBA를 사용하고, w/o 비가 1/1일 때의 과당과 포도당의 분리 실험 결과를 보여준

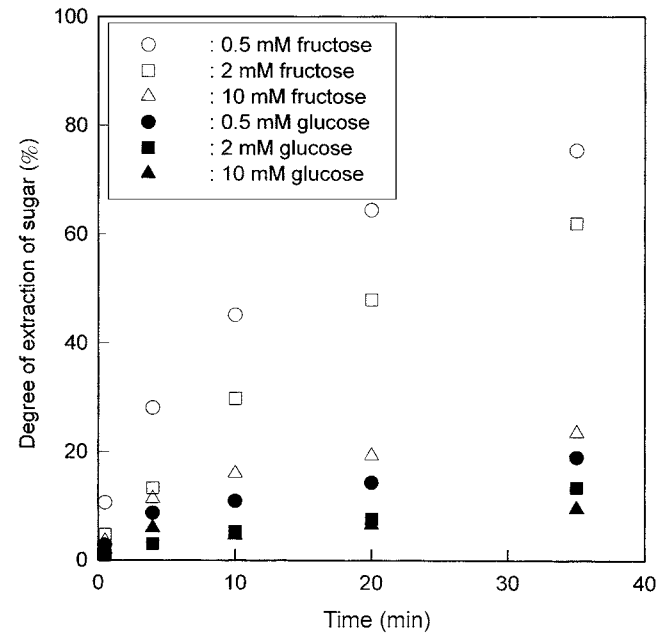


Fig. 11. Effect of initial concentration of sugar on the sugar separation (w/o ratio: 1/1, boronic acid: DBPBA).

다. 과당의 최종 추출률이 w/o 비가 1/3인 경우보다는 약간 낮았다. 그러나 과당/포도당의 최종 추출률 비는 BTMPBA의 경우에는 2.8-3.6 그리고 DBPBA의 경우에는 2.5-4.6으로 초기 당 농도에 관계없이 비교적 높은 값이 얻어졌다. w/o 비가 1/3인 경우와 비교하여 내부 수용상에서의 과당/포도당 농도비가 약간 높았지만 만족할 만한 값은 아니었다. 한편, 초기 당 농도가 높을수록 과당 농축률, 즉(내부 수용상에서의 과당 농도)/(외부 수용상에서의 초기 과당 농도)이 증가하였으며, 이것은 당 농도차가 주요한 물질전달 추진력을 시사한다.

5. 결 론

과당과 포도당의 혼합물 분리를 위한 에멀전형 액막 시스템의 개발이 시도되었다. 과당과 포도당에 대하여 독립적으로 수행된 추출 실험 결과를 고려하여 주 추출제로 BTMPBA와 DBPBA가 선택되었다. w/o 비를 1/3과 1/1에 대하여, 과당/포도당 분리 실험이 수행되었는데, w/o 비가 1/3인 경우에는 과당의 초기 농도가 낮은 경우에는 과당 추출률이 BTMPBA와 DBPBA 둘 다에 대해 90%보다 훨씬 넘는 최종 추출률이 얻어졌다. 그러나 초기 과당 농도가 증가함에 따라 최종 추출률이 급격히 떨어졌다. 가장 고무적인 사실은 외부 수용상에서의 과당/포도당의 최종 추출률 비가 최고 4.6배까지 얻어졌다는 것이다. 한편, 추출 종료 후 분석된 내부 수용상내의 과당 농도는 초기 과당 농도보다 높지 않아 에멀전형 액막법의 고유 특성인 고농축이 제대로 이루어지지 않았음을 보여 주었다. 이러한 결과들은 w/o 비가 1/1인 경우에도 유사하게 나타났다. 따라서, 황산제일철 보다 내부 수용상으로 역추출을 훨씬 더 강하게 일으키는 무기염을 찾는 것이 요구되었다.

감 사

이 연구는 에너지관리공단의 학술진흥과제로 수행되었습니다. 연구비지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Azevedo, D. C. S. and Rodrigues, A., "Fructose-Glucose Separation in a SMB Pilot Unit: Modeling, Simulation, Design and Operation," *AIChE J.*, **47**(9), 2042-2051(2001).
2. Lee, K. N., "Continuous Separation of Glucose and Fructose at High Concentration Using Two-section Simulated Moving Bed Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(3), 532-537(2003).
3. Luccio, M. D., Smith, B. D., Kida, T., Borges, C. P. and Alves, T. L. M., "Separation of Fructose from a Mixture of Sugars Using Supported Liquid Membranes," *J. Membr. Sci.*, **174**, 217-224(2000).
4. Ikeda, H., Matsuhisa, A. and Ueno, A., "Efficient Transport of Saccharides Through a Liquid Membrane Mediated by a Cyclodextrin Dimer," *Chem. Eur. J.*, **9**, 4907-4910(2003).
5. Di Luccio, M., Smith, B. D., Kida, T., Alves, T. L. M. and Borges, C. P., "Evaluation of Flat Sheet and Hollow Fiber Supported Liquid Membranes for Fructose Pertraction from a Mixture of Sugars," *Desalination*, **148**, 213-220(2002).
6. Verchere, J. F., "Facilitated Transport of Saccharides Through a Supported Liquid Membrane Containing a Neutral Lipophilic Resorcinarene Carrier," *Macromol. Symp.*, **188**, 105-116(2002).
7. Lee, S. C. and Lee, H. K., "Development of an Emulsion Liquid Membrane System for Extraction of a Neutral Species," *J. Memb. Sci.*(Published).
8. Sinbo, T., Nishimura, K., Yamaguchi, T. and Sugiura, M., "Uphill Transport of Monosaccharides Across an Organic Liquid Membrane," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 349-351(1986).
9. Draffin, S. P., Duggan, P. J., Duggan, S. A. M. and Norrild, J. C., "Highly Selective Lipophilic Disboronic Acid that Transports Fructose as the Trisdentate 2,3,6--D-Fructofuranose Ester," *Tetrahedron*, **59**, 9075-9082(2003).
10. Karpa, M. J., Duggan, P. J., Griffin, G. J. and Freudigmann, S. J., "Competitive Transport of Reducing Sugars Through a Lipophilic Membrane Facilitated by Aryl Boron Acids," *Tetrahedron* **53**(10), 3669-3678(1997).
11. Morin, G. T., Hughes, M. P., Paugam, M. F. and Smith, B. D., "Transport of Glycosides Through Liquid Organic Membranes Mediated by Reversible Boronate Formation is a Diffusion-Controlled Process," *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8895-8901(1994).
12. Gardiner, S. J., Smith, B. D., Duggan, P. J., Karpa, M. J. and Griffin, G. J., "Selective Fructose Transport Through Supported Liquid Membranes Containing Diboronic Acid or Conjugated Monoboronic Acid-Quaternary Ammonium Carriers," *Tetrahedron*, **55**, 2857-2864(1999).
13. Westmark, P. R., Gardiner, S. J. and Smith, B. D., "Selective Monosaccharide Transport Through Lipid Bilayers Using Boronic Acid Carriers," *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11093-11100(1996).
14. Tonkovic, M., "New Approach to the Complexation of Iron(III) with Fructose," *Carbohydrate Research*, **254**, 277-280(1994).
15. Concepcion-Rosabal, B., Balmaceda-Era, J. and Rodriguez-Fuentes, G., "Characterization of Fe²⁺-Containing Natural Clinoptilolite and its Interaction with Saccharides," *Micropor. Mesopor. Materials*, **38**, 161-166(2000).
16. Nagy, L., Ohtaki, H., Yamaguchi, T. and Nomura, M., "EXAFS Study of iron(III) Complexes of Sugar-Type Ligands," *Inorganica Chimica Acta*, **159**, 201-207(1989).
17. Sams, W. M. and Carroll, N. V., "Prediction and Demonstration of iron Chelating Ability of Sugars," *Nature*, **212**, 404-405(1966).
18. Lee, S. C. and Lee, W. K., "Extraction of Penicillin G from Simulated Media by an Emulsion Liquid Membrane Process," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **55**, 251-261(1992).
19. Lee, S. C., "Effect of Volume Ratio of Internal Aqueous Phase to Organic Membrane Phase (w/o ratio) of Water-in-oil Emulsion on Penicillin G Extraction by Emulsion Liquid Membrane," *J. Membr. Sci.*, **163**, 193-201(1999).