

활성탄에 대한 말토올리고당의 흡착 및 탈착 특성

김승재[†] · 유정욱 · 조용익^{*} · 조성용

전남대학교 환경공학과, *공업기술연구소
(2002년 2월 28일 접수, 2002년 6월 18일 채택)

Adsorption and Desorption Characteristics of Maltooligosaccharides for Activated Carbons

Seung Jai Kim[†], Jung Wook Yoo, Yong Ick Cho^{*} and Sung Yong Cho

Department of Environmental Engineering, *Engineering Research Institute,
Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea
(Received 28 February 2002; accepted 18 June 2002)

요 약

수용액 중에 용존하는 올리고당을 각 당별로 분리하기 위한 기초연구로서 두 종류의 활성탄을 이용하여 올리고당의 흡착 및 탈착 특성을 연구하였다. 역청탄을 원료로 하여 제조한 활성탄(F400)은 pore의 크기가 32-550Å 범위에서 고르게 분포되어 있어 분자크기가 큰 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)의 흡착율이 높았으며, 야자각을 원료로 하여 제조한 활성탄(SLS103)은 32-47Å 크기의 작은 pore가 주로 발달해 있어서, 분자크기가 작은 G1(glucose)과 G2(maltose)의 흡착율이 높았다. 유기산인 초산을 사용하여 수용액의 pH를 조절한 후 말토올리고당을 흡착시켰을 때는, 두 가지 흡착제 모두, pH가 2.2에서는 말토올리고당의 흡착이 거의 이루어지지 않았고, pH 4.1 이상에서는 G1을 제외한 모든 당들의 흡착이 이루어졌다. pH가 2.2-4.1 범위에서는 pH나 분자의 크기가 증가할수록 흡착율이 증가하였다. 그러나 무기산인 염산과 황산을 사용하여 pH를 조절하였을 때는 pH가 말토올리고당의 흡착에 미치는 영향이 없었다. 올리고당의 탈착에서는 두 흡착제에 따른 차이는 크지 않았으나, 탈착에 사용한 수용액 중의 ethanol의 농도보다는 사용량의 영향을 크게 받았다.

Abstract – The adsorption and desorption characteristics of maltooligosaccharides on two commercial activated carbons were studied experimentally in a batch reactor to obtain basic data for the separation of a sugar from oligosaccharides solution. Adsorption rates of larger molecules such as maltopentaose (G5) and maltoheptaose (G7) for a pitch coal base activated carbon, F400 with relatively uniform pore size distribution of 32-550Å, were faster than those of smaller molecules. On the other hand, the adsorption rates of smaller molecules such as glucose(G1) and maltose (G2) for a coconut shell base activated carbon, SLS103 with smaller pore size in the range of 32-47Å, were faster than those of larger molecules. With pH adjustment using acetic acid, both adsorbents adsorbed almost all of the saccharides except for G1 at pH>4.1, but all saccharides are not adsorbed at pH<2.2 For 2.2<pH<4.1, the adsorption rate increases as pH and molecule size increase. However, pH adjustments using the inorganic acids such as hydrochloric acid and sulfuric acid did not affect the adsorption rate of saccharides. For the desorption of the adsorbed saccharides, the amount of ethanol in the solution was more important than the concentration.

Key words: Activated Carbon, Adsorption, Desorption, Maltooligosaccharides, Zeta Potential

1. 서 론

올리고당은 단당이 2-10개가 연결되어 있는 여러 가지 당의 혼합물로써, 분자량이 300-2,000 정도이다. 이러한 올리고당은 기존의 감미료인 설탕, 물엿과 비슷한 단맛을 부여하면서 난소화성이기 때문에 저칼로리 당으로 사용되고 있고 전분식품에 첨가할 경우 제품의 노화를 방지하며, 특히 장내의 소화효소에 의해 분해되지 않고 대장에 도달되어 장내

의 유용세균인 비피더스균에게 선택적으로 이용되어 비피더스균의 증식을 촉진시키는 효과뿐만 아니라 충치의 원인인 글루칸 합성을 억제하여 충치를 예방하는 기능을 가지고 있어 기능성 식품소재로서도 주목을 받고 있다[1-3]. 그중 말토올리고당은 글루코스가 α -1,4 글루코시드 결합으로 2-10개가 연결되어 있는 올리고당이며 주로 전분을 가수분해하여 얻을 수 있다. 또한 maltotriose-maltonanose는 전분식품에 첨가되면 아밀로펙틴간의 회합을 방해하여 전분식품의 노화를 억제하는 효과가 있고, maltopentaose는 감미료로서 우수한 성질을 가지고 있는 유용한 물질이다[4, 5]. 이러한 기능성 때문에 올리고당에 대한 관심이 증대되고 있고, 최근에는 특정한 올리고당만을 선택적으로 생산하는

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

amylase가 발견되면서 효소를 이용해 올리고당을 생산하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이에 따른 올리고당의 분리 및 정제 공정에 대한 연구의 필요성이 커지고 있다[6]. 일반적으로 다른 물질로부터 올리고당의 분리나 정제에는 이온교환수지가 사용되고 있으나, 분리비용이 많이 소요되기 때문에 저렴하고 효율적인 분리방법의 연구가 필요한 실정이다.

본 연구는 말토올리고당을 분리 및 정제하기 위한 기초연구로서 활성탄의 물리적 특성과 말토올리고당 수용액의 pH에 따른 말토올리고당의 흡착 및 탈착 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2-1. 흡착제 및 흡착물질

본 연구에 사용된 흡착제는 야자각을 원료로 하여 제조한 활성탄 SLS103((주)삼천리, 한국)과 역청탄을 원료로 하여 제조한 활성탄 F400(Calgon Co., U.S.A)을 체분리하여 0.42-0.59 mm 크기의 입자를 취한 후, 실험을 수행하기 전에 흡착제 표면의 불순물을 제거하기 위하여 증류수와 함께 1시간 동안 끓인 후 수 회 세척하였다.

각 흡착제의 표면상태를 검토하기 위해 SEM(JSM-5400, JEOL)사진을 찍어 활용하였고, BET(Autosorb-1, Quantachrome Co.)를 사용하여 흡착제의 세공분포를 측정하였다. 본 연구에 사용된 두 흡착제의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. Multi point BET는 상대압력(P/P_0)이 0.1-0.3 범위에서 흡착제의 비표면적을 구한 값이고, Langmuir surface area는 상대압력(P/P_0)이 0.1-1.0범위에서 흡착제의 비표면적을 구한 값이다. Multi point BET는 SLS103의 비표면적이 F400에 비하여 약 19% 더 큰 것으로 나타났지만, 보다 넓은 압력범위에서 측정한 Langmuir surface area는 두 흡착제의 비표면적이 유사함을 보여준다. 따라서 두 흡착제는 비표면적의 크기면에서는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

피흡착질제로는 시판용의 올리고당((주)대상)을 2.7%(w/v)로 희석하여 사용하였다. 올리고당 희석액 중의 말토올리고당 농도를 Table 2에 나타내었다. G1(glucose)은 글루코스를, G2(maltose)-G7(maltoheptaose)은 α -1,4 글루코시드 결합으로 글루코스가 각각 2-7개 결합되어 있는 말토올리고당을 나타낸다.

2-2. 올리고당 분석

올리고당의 조성은 TLC(Thin Layer Chromatography) (Silica gel 60, Merck, Germany)를 사용하여 분석하였다[7-9]. TLC로 분석한 시료의 정량화 방법의 예를 Fig. 1에 나타내었다. 표준액으로 G5(maltopentaose, sigma, U.S.A)를 사용하여 표준액의 농도를 0.1-1%(w/v)로 조제하여 TLC 분석 후 Totallab program(Nonlinear Dynamic Co., Britain)을 이용하여 각 spot의 면적에 해당하는 density를 구하였다. Totallab program

Table 1. Physical properties of activated carbons used in this study

	Unit	SLS103	F400
Particle diameter	mm	0.42-0.59	0.42-0.59
Density of adsorbent particles	kg/m ³	1,235	1,429
Multi point BET	m ² /g	1,002	842
Langmuir surface area	m ² /g	1,645	1,610
Average pore radius	Å	11.98	14.93

Table 2. Concentration of maltooligosaccharide in 2.7%(w/v) oligosaccharide solution.

	G1	G2	G3	G5	G7
(g/L)	6.21	5.57	5.56	4.13	1.94

으로 얻어진 spot의 density와 표준액 농도와의 관계를 Fig. 1에 나타내었다. TLC로 측정한 표준액 농도와 Totallab program을 이용하여 얻어진 각 spot의 density를 plot하면 최소자승법으로 구한 직선과 그 오차가 $\pm 3\%$ 로 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 표준액 농도와 각 spot의 density와의 상관관계로부터 TLC상의 각 spot의 농도를 구하였다[9].

본 실험에서는 electronic pipettor(710522ET, Bio-hit)를 사용하여 농도를 알고 있는 말토올리고당 표준액(1%(w/v))과 시료를 각각 0.5 μ L씩 취하여 TLC plate에 loading한 후, 15분간 105 $^{\circ}$ C로 유지, 발색시켜서 각 당의 조성 분석 및 농도를 정량화 하였다.

TLC의 이동상 용매의 조성은 n-propanol : nitromethane : water=5 : 2 : 1.5로 하였고, 발색시약은 n-1-naphthyl-ethylene-diamine-dihydrochloride 0.03 g, methanol 95 mL, 황산 5 mL를 용해시켜 사용하였다.

2-3. 흡착실험

300 mL 용량의 삼각플라스크에 활성탄(SLS103과 F400)을 일정량(1-18 g) 투입하고 말토올리고당 희석액을 100 mL씩 넣은 후 shaking incubator(LSI-3016R, Daihan Labtech Co.)를 이용하여 25 ± 1 $^{\circ}$ C, 200

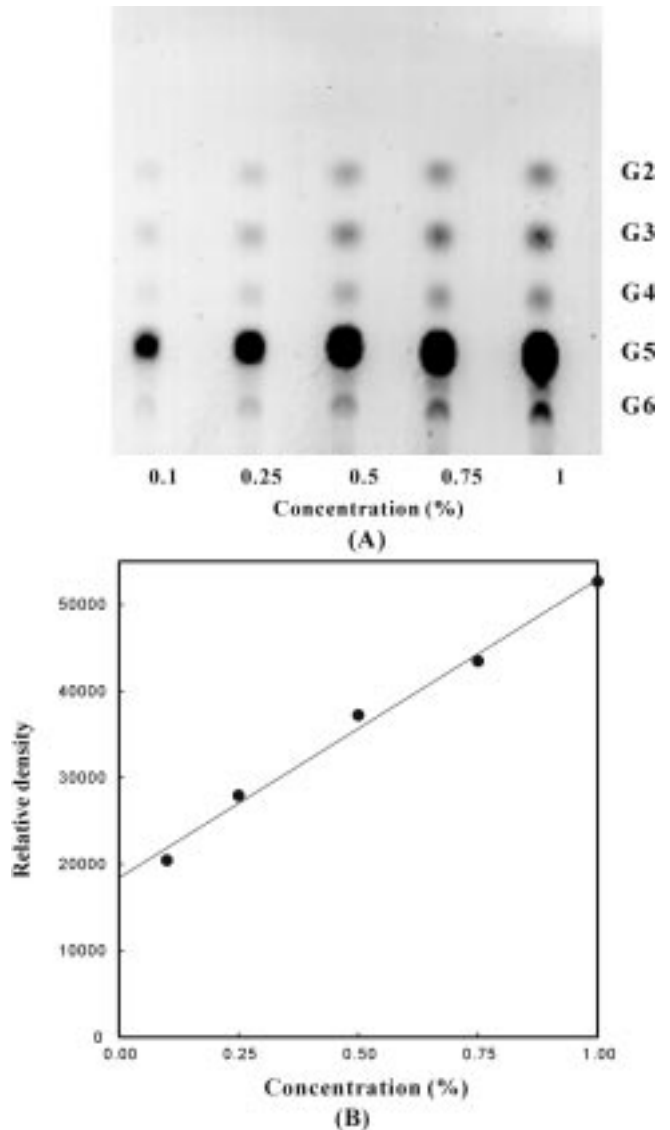


Fig. 1. (A) TLC analysis of maltopentaose, (B) TLC densitometric standard curve for 0.1-1% maltopentaose.

rpm으로 48시간 동안 교반 시키면서 말토올리고당을 흡착시켰다. 흡착이 진행중인 말토올리고당 희석액을 일정한 시간 간격으로 1 mL씩 채취한 후, 유리섬유 여과지(Whatman GF/C, pore size 1 μ m)로 여과하여 여액 중에 잔류해 있는 말토올리고당 농도를 TLC로 분석하였다. 실험이 진행되는 동안 채취된 시료는, 변질되는 것을 방지하기 위하여, 5 °C의 냉장고에 보관하였다.

또한 흡착제 크기에 따른 각 말토올리고당의 흡착율을 측정하기 위하여 입자크기 0.074-0.149 mm의 활성탄을 사용하여 25 \pm 1 °C, 200 rpm으로 48시간 동안 흡착실험을 수행하였고, 흡착제 농도에 따른 각 말토올리고당의 흡착율을 측정하기 위하여 흡착제의 투입량을 조절하며 위와 동일한 조건에서 흡착실험을 수행하였다.

흡착평형 데이터는 일정량의 흡착제(0.2-10 g)를 말토올리고당 희석액이 100 mL 들어있는 삼각플라스크에 넣고 마개를 한 후 96시간 동안 교반시키면서 말토올리고당을 흡착시킨 후 여액중의 잔류농도를 분석하여 구하였다.

2-4. pH 조절

용액의 pH가 말토올리고당의 흡착에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 100 mL 유리병에 흡착제(SLS103) 8 g과 말토올리고당 희석액 50 mL를 투입하고 초산을 사용하여 원하는 pH를 조절하였다. 그 후 shaking incubator를 이용하여 200 rpm으로 교반하며 25 \pm 1 °C로 48시간 유지시키면서 올리고당을 흡착시켰다. 또한 초산 대신 무기산인 염산과 황산을 사용하여 위와 동일한 방법으로 pH를 조절하여 말토올리고당의 흡착실험을 수행하였다.

2-5. 탈착실험

흡착을 마친 흡착제는 auto clave(DAC-822, Daeil Engineering Co.)에서 1.5 atm, 120 °C로 15분간 유지하면서 멸균 처리한 증류수로 수 회 세척하였다. 그 후, 3, 15, 30, 50% ethanol 수용액 100 mL에 투입 후, shaking incubator에서 25 °C, 200 rpm으로 24시간 동안 교반 시키면서 말토올리고당을 탈착시켰다[10, 11]. 탈착실험 중에 시료를 일정한 시간 간격으로 1 mL씩 채취한 후, 유리섬유 여과지로 여과하여 여액 중에 잔류해 있는 말토올리고당 농도를 TLC로 분석하였다. 그리고 말토올리고당의 탈착에 필요한 ethanol 량을 파악하기 위해 15, 30, 45, 60%의 ethanol 수용액을 사용하여 탈착실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄의 표면구조 및 세공 분포

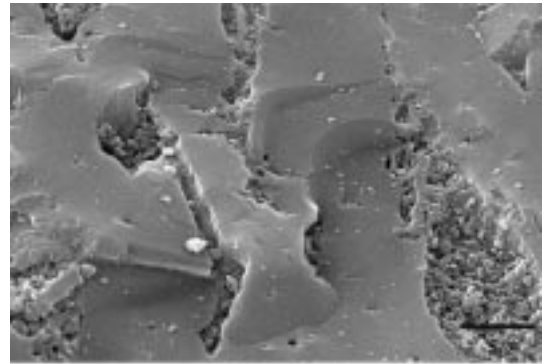
Fig. 2는 야자각을 원료로 하여 제조한 활성탄인 SLS103과 역청탄을 원료로 하여 제조한 활성탄인 F400의 표면을 관찰하기 위하여 촬영한 SEM사진(\times 3,500)이다. 이 사진에서 볼 수 있는 것과 같이 두 흡착제의 표면 상태가 상당히 다른 것을 알 수 있다. Fig. 3은 BET로 분석한 두 흡착제의 세공분포를 나타낸 것으로 SLS103의 세공은 32-47 Å 범위가 특히 발달되어 있고, F400은 32 Å 범위의 세공뿐만 아니라 100 Å 이상의 세공도 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다.

3-2. 말토올리고당 흡착

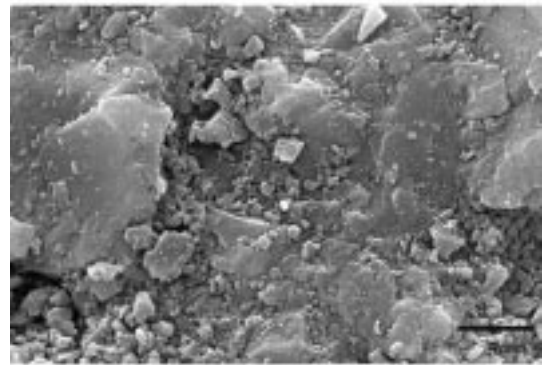
3-2-1. 흡착평형

말토올리고당의 흡착실험에서 얻은 흡착평형 데이터를 Langmuir식과 Freundlich식에 적용해 본 결과, Freundlich식에 비하여 Langmuir식의 상관관계가 우수하였으며, 따라서 본 실험의 흡착평형 데이터에는 식 (1)과 같이 나타내었다.

$$\frac{x}{m} = X = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$



(A) SLS103



(B) F400

Fig. 2. SEM Photograph of SLS103(A) and F400(B) (Magnification : 3,500).

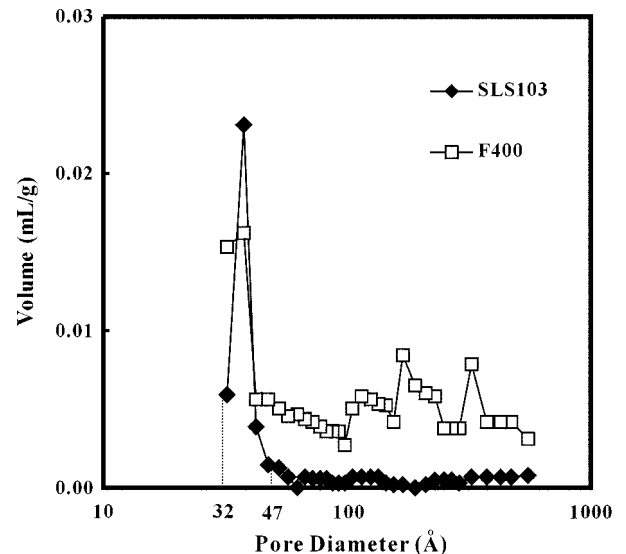


Fig. 3. Meso pore size distribution of activated carbon.

흡착등온식의 파라미터는 실험 데이터를 이용하여 최소자승법으로 구하였고, 그 결과는 Table 3에 나타내었다. 이 계산에 의하면 SLS103은 분자크기가 작은 G2(maltose)와 G3(maltotriose)을, F400은 분자크기가 큰 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)을 보다 더 잘 흡착함을 알 수 있다. Fig. 4는 G2(maltose), G3(maltotriose), G5(maltopentaose) 및 G7(maltoheptaose)의 Langmuir 등온식과 실험값을 도시한 것이다. 이와 같이 본 흡착실험이 Langmuir식의 상관관계와 잘 일치하는 것으로 미루어 보아 활성탄에 먼저 흡착된 각 당들과 용액 중에 존재하는 다른

Table 3. Adsorption equilibrium isotherms of maltooligosaccharides on activated carbons at 25°C

(A) Langmuir Equation for SLS103

Species	$q_m(\text{mg/mg})$	$b(\text{mL/mg})$	R^2
Maltose(G2)	0.1196	3.7768	0.9989
Maltotriose(G3)	0.1114	5.4752	0.9983
Maltopentaose(G5)	0.0885	4.2883	0.9972
Maltoheptaose(G7)	0.0498	1.6608	0.9943

(B) Langmuir Equation for F400

Species	$q_m(\text{mg/mg})$	$b(\text{mL/mg})$	R^2
Maltose(G2)	0.0986	2.1524	0.9986
Maltotriose(G3)	0.1012	1.8817	0.9988
Maltopentaose(G5)	0.1062	2.2228	0.9976
Maltoheptaose(G7)	0.1121	3.3529	0.9945

당들이 동일한 표면작용기를 갖고 있기 때문에 당 상호간의 정전기적 척력에 의해서 각 당들간의 흡착보다는 활성탄 표면과 당과의 흡착이 우선적으로 이루어지는 것으로 예측된다.

3-2-2. 흡착제 투입량의 영향

Fig. 5에 시료 100 mL당 흡착제 투입량에 따라 말토올리고당을 48시간 동안 흡착시킨 후 TLC로 분석한 결과를 나타내었다. 두 흡착제에서 분자크기가 가장 작은 G1이 가장 적게 흡착되었고, Fig. 5(A)에서 볼 수 있는 것과 같이 SLS103은 G2(maltose), G3(maltotriose)의 분자크기가 비교적 작은 당들을 F400보다 많이 흡착하였고, 반면 F400은 Fig. 5(B)에서 볼 수 있는 것과 같이 G7(maltoheptaose)등 분자량이 큰 당들을 SLS103보다 많이 흡착하였다. 두 가지 흡착제 모두 각 당들이 흡착제 거 되는 흡착제 투입량은 다르지만 흡착제 투입량이 증가할수록 각 당들의 대부분이 흡착되어 흡착제를 18 g 투입하였을 때 G2(maltose)-G7(maltoheptaose)은 모두 흡착제 거 되었으나, G1(glucose)는 일정량이 흡착된 후에는 더 이상 흡착되지 않고 잔류하였다.

이상의 결과를 바탕으로 흡착제 최대 투입량은 말토올리고당 희석액 100 mL 당 15 g으로 하여 이후의 흡착 및 탈착실험을 수행하였다.

Fig. 6(A)와 (B)에는 흡착제 SLS103과 F400을 각각 15 g을 사용하여 말토올리고당 희석액 100 mL의 흡착실험을 수행한 결과를 나타내었다. SLS103에 대한 G2(maltose)와 G3(maltotriose)가 흡착제 거 된 시간은 각각 720분과 1,440분으로, 2,880분인 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)에 비해 매우 빨랐으며, F400에 대한 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)이 흡착제 거 된 시간은 각각 8분과 10분으로 30분이 걸린 G2(maltose), G3(maltotriose) 보다 매우 빨랐다. 한편 G1(glucose)은 SLS103과 F400에 대해서 일정량 흡착후에는 더 이상의 흡착이 이루어지지 않고 수용액 중에 잔류하였으며, G1(glucose)의 흡착이 더 이상 진행되지 않는 시간은 SLS103과 F400이 각각 1,440분과 30분 이었다. 특히 G1(glucose)은 SLS103에 대해서는 반응초기에 대부분의 흡착이 완료되며, G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)에 비하면 흡착속도가 매우 빠르나, F400에 대해서는 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)에 비하면 흡착속도가 느리다는 사실을 알 수 있었다. Fig. 3의 BET측정 결과를 보면 평균 pore 직경은 SLS103과 F400이 각각 24.0 Å와 29.9 Å으로 서로 큰 차이가 없었으나, SLS103은 37.6 Å 부근의 크기의 pore가 특별히 발달해 있고 그 이상 크기의 pore는 상대적으로 적은 반면, F400은 37.6 Å 부근도 발달되어 있지만 42.4 Å-550 Å의 pore도 고르게 발달되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 활성탄 표면 pore분포 특성으로 인하여 SLS103에서는 기공 저항(hindrance effect)에 의해 분자크기가 비교적 작은 G1(glucose), G2(maltose) 그리고 G3(maltotriose)의 흡착이 다른 당들 보다 우호적이고, 세공이 550 Å까지 고르게 발달한

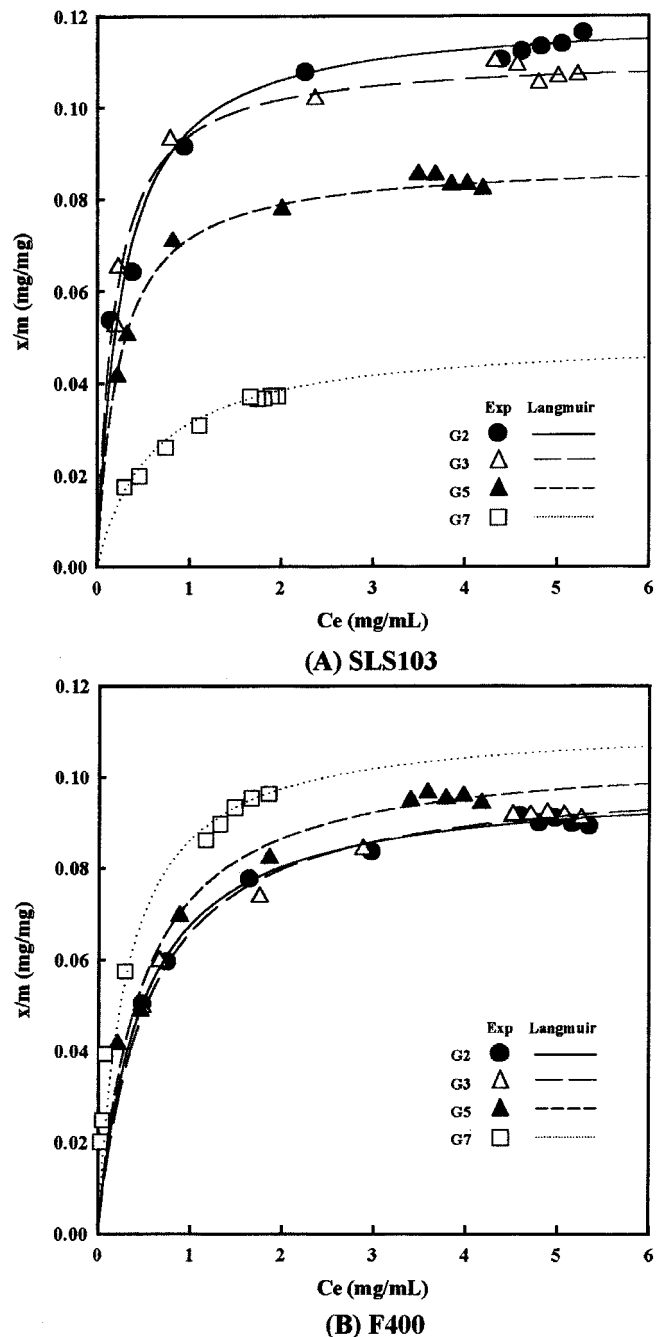
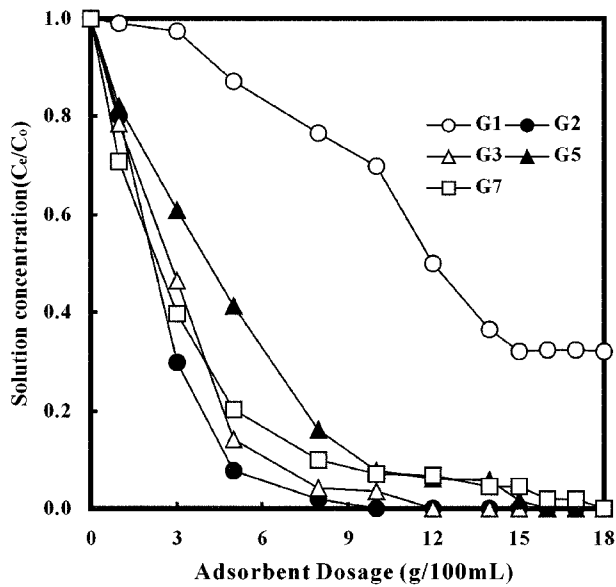


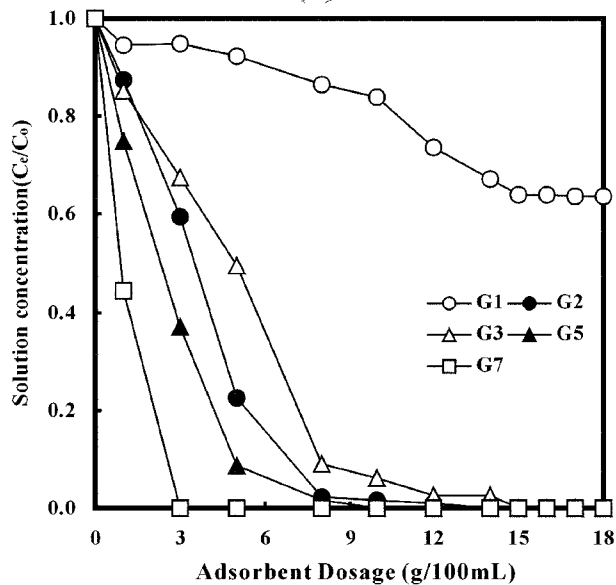
Fig. 4. Adsorption isotherm of maltooligosaccharides on activated carbon at 25°C.

F400에서는 흡착 친화도(affinity)에 의해 분자크기가 큰 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)의 흡착이 다른 당들 보다 우호적이며, SLS103보다 F400에 대한 말토올리고당의 흡착속도가 보다 더 빠른 것으로 판단된다.

고체표면에서의 흡착은 외부흡착, 내부흡착 그리고 실제흡착의 단계로 일어나며 일반적으로 실제흡착 과정은 외부흡착과 내부흡착에 비해서 상대적으로 빠르다. 액상에서의 입자간 확산은 보통 율속단계로 생각하지만 물질전달계수의 대략적인 차수를 평가하는 것은 중요하다. 이상의 결과에서 SLS103보다 F400에 대한 말토올리고당의 흡착속도가 훨씬 더 빠름을 알 수 있었는데, 본 연구에서는 실험으로 얻은 최적농도 감소곡선으로부터 물질전달계수(K_p)를 구하였고, 그 식을 식 (2)에 나



(A) SLS103



(B) F400

Fig. 5. Variation of maltooligosaccharides concentration with adsorbent dosage.

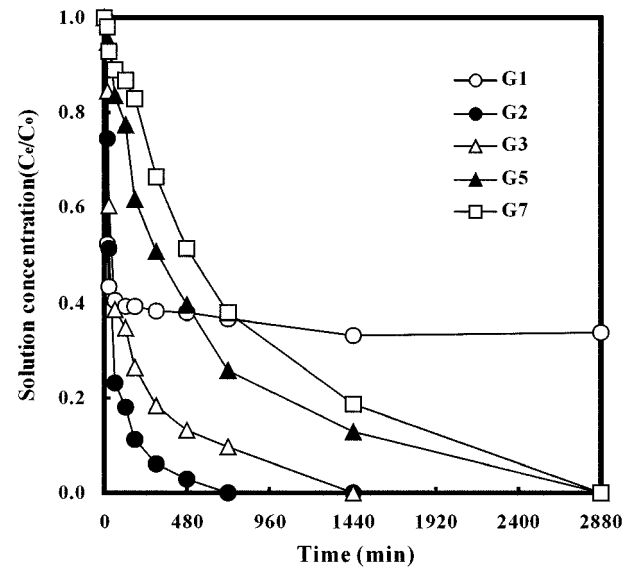
타내었다. 식 (2)를 이용하여 계산한 각 당의 물질전달계수를 Table 4에 나타내었다.

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_0}\right) = \frac{-K_f A_s t}{V} \quad (2)$$

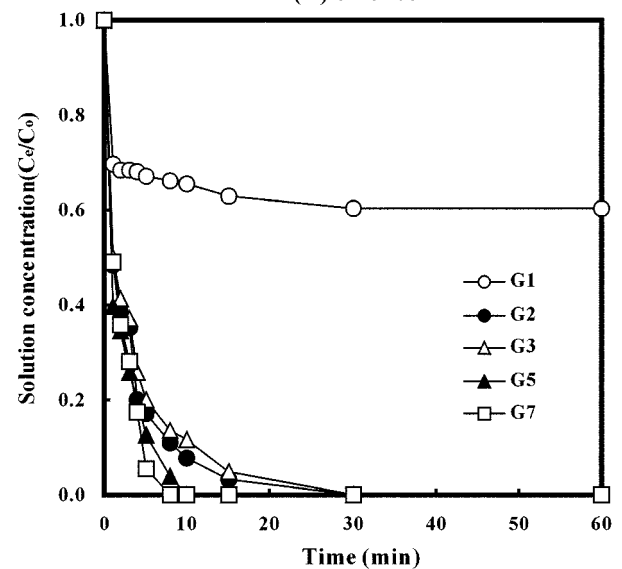
$$A_s = \frac{3W}{pR}$$

물질전달계수를 비교해 보면, G1(glucose)을 제외하면 SLS103보다 F400의 물질전달계수가 약 10배 이상임을 확인할 수 있었다. 또한 각 당별 물질전달계수의 크기는 SLS103의 경우는 G1(glucose) > G2(maltose) > G3(maltotriose) > G5(maltopentaose) > G7(maltoheptaose)의 순서였고, F400의 경우는 G7(maltoheptaose) > G5(maltopentaose) > G2(maltose) > G3(maltotriose) > G1(glucose)의 순서였다.

두 가지 흡착제에 대한 G1(glucose)의 흡착율은 다른 당들에 비하여



(A) SLS103



(B) F400

Fig. 6. Variation of maltooligosaccharides concentration with reaction time.

Table 4. External film mass transfer coefficient of maltooligosaccharides on activated carbons at 25°C

	SLS103[m/s]	F400[m/s]
Glucose(G1)	6.6223×10^{-7}	4.7671×10^{-8}
Maltose(G2)	1.7976×10^{-7}	1.7578×10^{-6}
Maltotriose(G3)	1.4081×10^{-7}	1.4630×10^{-6}
Maltopentaose(G5)	1.8678×10^{-8}	1.8286×10^{-6}
Maltoheptaose(G7)	9.7310×10^{-9}	3.2421×10^{-6}

훨씬 낮으며, SLS103과 F400의 G1(glucose)의 흡착율을 비교해 보면 F400에 대한 G1(glucose)의 포화 흡착율은 40%로 SLS103의 67%보다 상당히 낮았다.

본 연구에서 얻은 단당(G1)의 흡착량이 다른 당에 비하여 낮은 이런 현상은 활성탄에 대한 13개의 단당 및 이당 흡착평형실험을 실시한 Abe 등[12]의 연구결과나, 활성탄에 대한 말토올리고당의 흡착평형실험을 통해 maltose가 glucose보다 흡착친화도가 큰 것으로 보고한 연구결과[13]

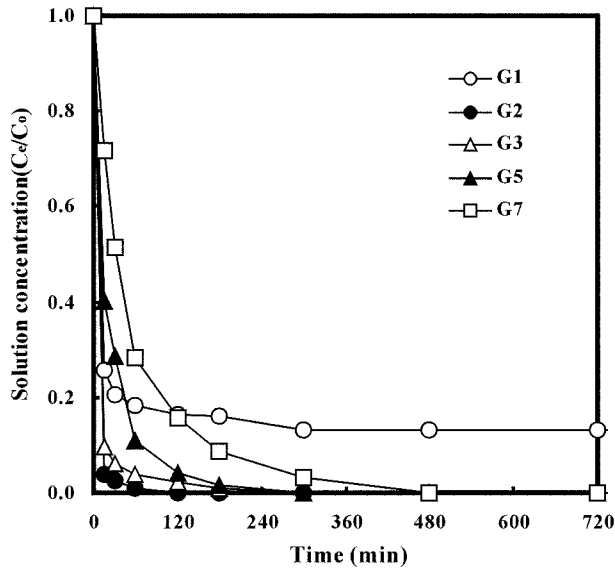


Fig. 7. Variation of maltooligosaccharides concentration with reaction time(SLS103, Size of adsorbent particles: Size of adsorbent particles: 0.074-0.149 mm, Adsorbent dosage: 15 g).

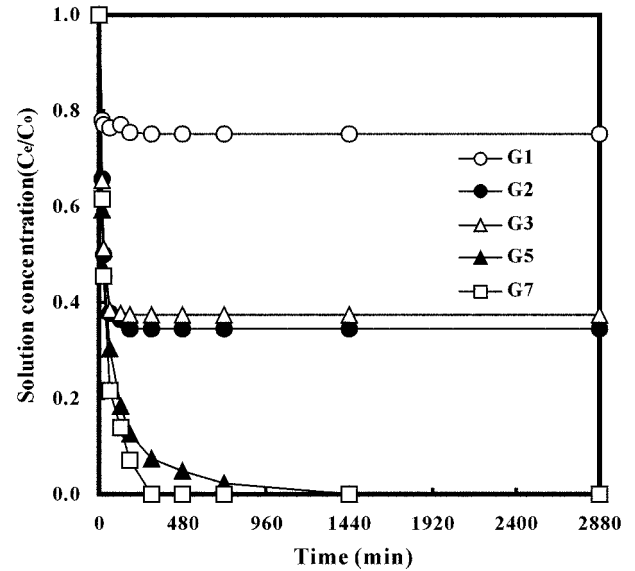


Fig. 8. Variation of maltooligosaccharides concentration with reaction time(F400, Size of adsorbent particles: 0.42-0.59 mm, Adsorbent dosage: 5 g).

와도 일치한다.

따라서 올리고당 혼합물의 다른 당들을 다단계 흡착공정을 통해 반복적으로 흡착하므로써 G1(glucose)은 다른 당들로부터 쉽게 분리할 수 있을 것으로 판단된다.

3-2-3. 흡착제 크기의 영향

Fig. 7은 흡착제 크기 시간이 상대적으로 긴 SLS103을 0.074-0.149 mm 크기로 분리하여 말토올리고당 희석액 100 mL에 15 g을 투입한 후, 48 시간 동안 흡착시켰을 때 흡착시간에 따른 잔류 말토올리고당의 농도 변화를 나타낸 것이다. 실험결과, 0.42-0.59 mm 크기의 활성탄을 사용하여 동일하게 흡착실험을 수행하였을 경우(Fig. 6(A))와 비교하였을 때 흡착평형시간은 1/5로 단축되었으며, G1(glucose)의 잔류량도 20% 정도 감소하였다. 이는 활성탄 입자크기 감소로 단위질량당 흡착되는 활성탄 양이 증가되어 모든 당들이 짧은 시간에 보다 많은 양이 흡착되었기 때문이다. 이상의 결과는 흡착시간의 차를 이용하여 각 당들을 분리하는 것이 더 어려워졌음을 나타낸다.

3-2-4. 흡착제 농도의 영향

Fig. 8은 흡착제 크기 시간이 상대적으로 짧은 F400을 0.42-0.59 mm로 분리하여 말토올리고당 희석액 100 mL에 5 g을 투입한 후, 48시간 동안 흡착시켰을 때 흡착시간에 따른 잔류 말토올리고당의 농도변화를 나타낸 것이다. 흡착제의 양을 1/3인 5 g을 투입하였을 때는 같은 크기의 활성탄을 15 g 투입하였을 경우(Fig. 6(B))와 비교하였을 때 흡착평형시간은 12배 정도 증가하였으나, G1(glucose), G2(maltose), G3(maltotriose)의 잔류량이 각각 10%, 35%, 35% 정도 더 증가하여 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)과의 분리가 보다 더 잘 이루어질 수 있음을 보여 준다.

3-3. pH의 영향

3-3-1. 유기산에 의한 pH조절

용액의 pH가 말토올리고당의 흡착에 미치는 영향을 고찰하였는데, pH 측정의 정확성을 위해 흡착에 사용한 흡착제와 말토올리고당 희석액의 양을 흡착실험의 절반인 흡착제(SLS103) 8 g과 말토올리고당 희석액 50 mL를 투입하고 유기산인 초산을 사용하여 원하는 pH로 조절 한 후, 200 rpm으로 교반하며 25 °C로 48시간 유지시키면서 올리고당을 흡착시켰다.

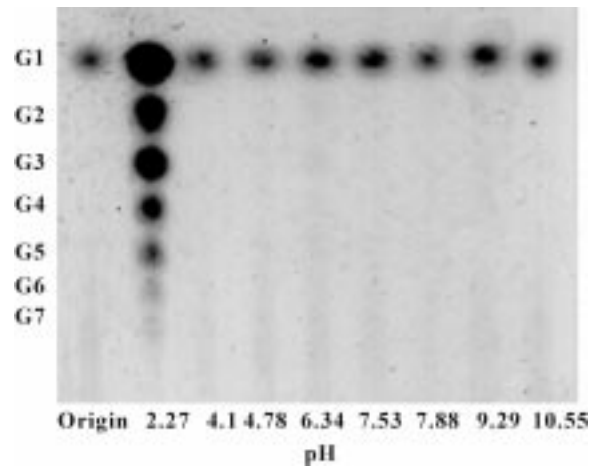


Fig. 9. TLC analysis of maltooligosaccharide for various pH. Original pH=8.98(SLS103).

초산을 이용하여 pH를 2.27부터 10.55의 범위로 조절하여 말토올리고당을 흡착시킨 후 용액중에 잔류해 있는 말토올리고당을 TLC방법으로 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. pH 4.1에서 10.55 범위에서는 말토올리고당의 흡착이 pH를 조절하지 않은 경우와 같이 모든 당이 잘 흡착되었으나, pH 2.27에서는 G1(glucose)은 거의 흡착되지 않았고 G2(maltose), G3(maltotriose), G4(maltotetraose), G5(maltopentaose)도 상당히 많은 양이 흡착되지 않고 용액중에 잔류해 있었다. 흡착에 미치는 영향이 큰 pH 2.2-3.03 범위에서 말토올리고당을 흡착시킨 후 용액중에 잔류해 있는 말토올리고당을 TLC로 분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 이 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 pH 2.2 및 pH 2.38에서는 말토올리고당의 흡착이 거의 이루어지지 않았지만 pH가 증가함에 따라 말토올리고당의 흡착율이 증가하였는데 많은 당들 중 분자량이 큰 당들부터 흡착이 먼저 진행되었고 분자량이 작은 G1(glucose)-G3(maltotriose)은 pH 3.03에서도 거의 흡착되지 않았다. 이처럼 pH에 따라서 각 당의 활성탄에의 흡착경향이 변하는 이유는 pH 변화에 따라서 활성탄과 각 당의 표면전하에 의한 정전기적 상호작용의 변화 때문으로 사료된다. 이

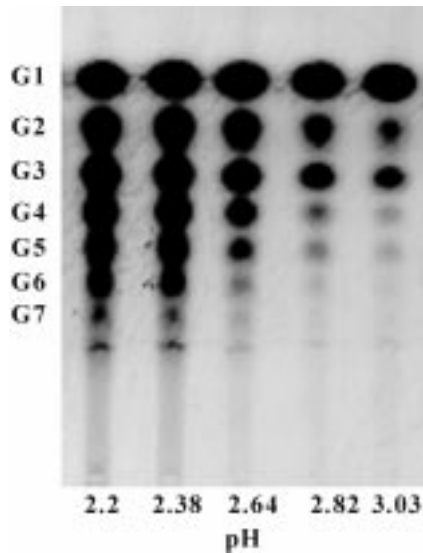


Fig. 10. TLC analysis of maltooligosaccharide: pH 2.2-3.03(SLS103, adjusted by CH_3COOH).

를 고찰하기 위해 활성탄(SLS103)의 zeta-potential을 측정하여 Fig. 11에 나타내었다. pH 2.2-2.4에서는 표면전하가 0이 되는 등전점(isoelectric point)부근의 전하를 갖고 있지만 pH의 증가와 함께 표면전하도 증가하여 pH 5이상에서는 -27 mV 의 비교적 큰 표면전하를 갖고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서는 올리고당의 pH에 따른 zeta-potential을 측정할 수 없었으나 Fig. 11의 결과로부터 pH에 따른 활성탄에의 각 당들의 흡착변화를 다음과 같이 예측 할 수 있다. 활성탄에의 각 당들의 흡착이 거의 이루어지지 않았던 pH 2.2-2.38에서는 활성탄의 표면전하가 등전점에 가까운 전하를 갖고 있기 때문에 말토올리고당이 전하를 갖고 있더라도 정전기적 인력이 약하기 때문에 흡착이 이루어지지 않았고, pH의 증가에 따라서 활성탄의 표면전위가 증가하고 말토올리고당은 활성탄과 반대의 표면전위를 갖기 때문에 상호간에 척력보다는 인력이 크게 작용하여 활성탄에의 각 당들의 흡착율이 증가한 것으로 사료된다.

pH와 흡착시간에 따른 말토올리고당의 흡착특성을 측정하기 위하여 pH를 4.31, 3.08 그리고 2.2로 조절하여 흡착을 수행한 결과를 Fig. 12

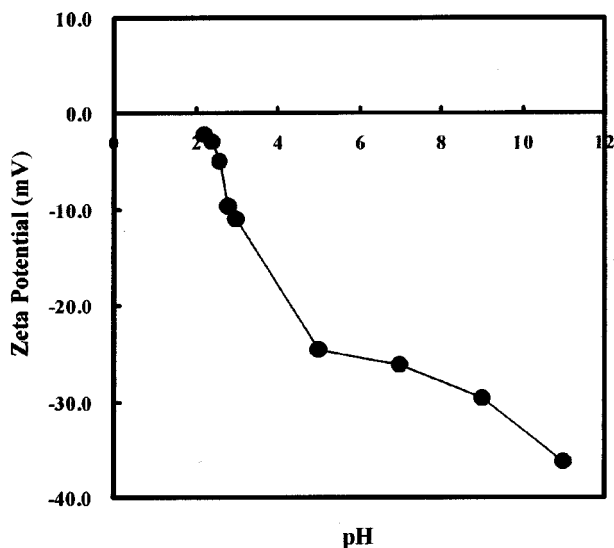
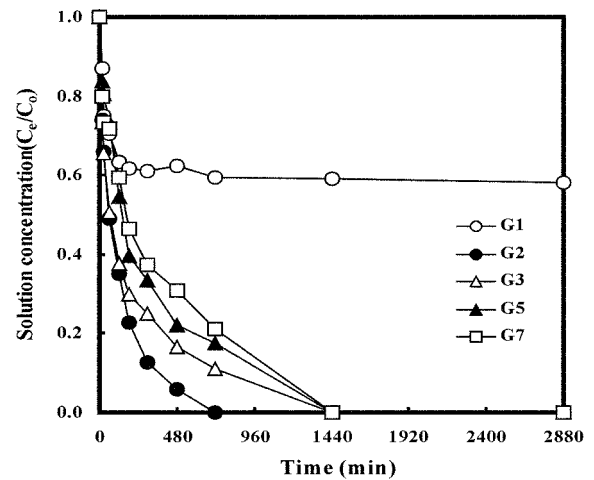
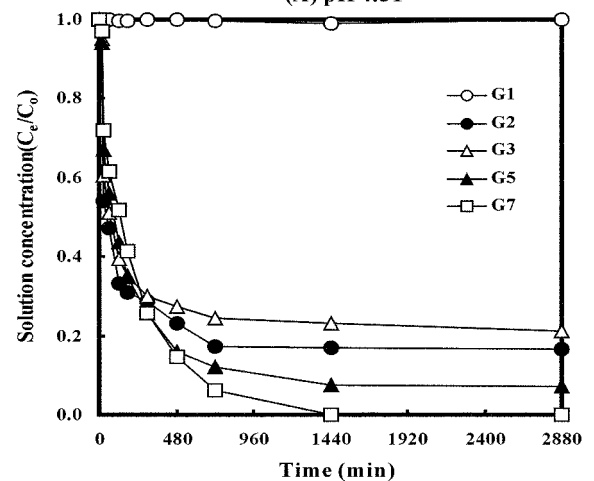


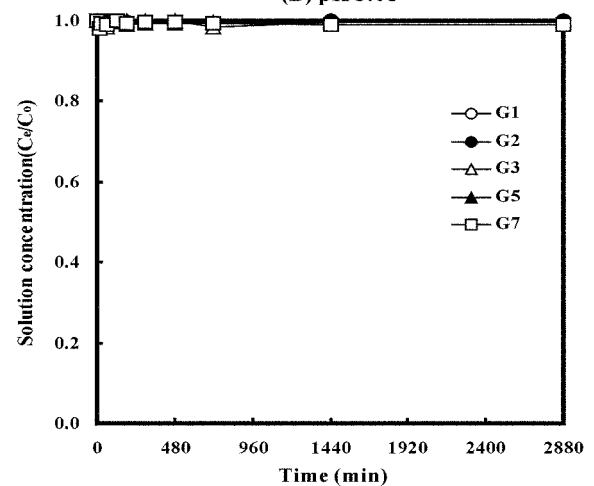
Fig. 11. Zeta potential of activated carbon(SLS103) for various pH.



(A) pH 4.31



(B) pH 3.08



(C) pH 2.2

Fig. 12. Variation of maltooligosaccharides concentration with reaction time for various pH. (A) pH 4.31, (B) pH 3.08, (C) pH 2.2(SLS103, adjusted by CH_3COOH).

에 나타내었다. pH 4.31에서만 G1(glucose)을 제외한 나머지 당들이 모두 흡착되었으며, pH를 조절하지 않은 경우(Fig. 6(A))와 비교하였을 때 G2(maltose)와 G3(maltotriose)의 흡착시간은 서로 동일하였으나 G5(maltopentaose)와 G7(maltoheptaose)의 흡착은 pH가 4.31일 때 2배정

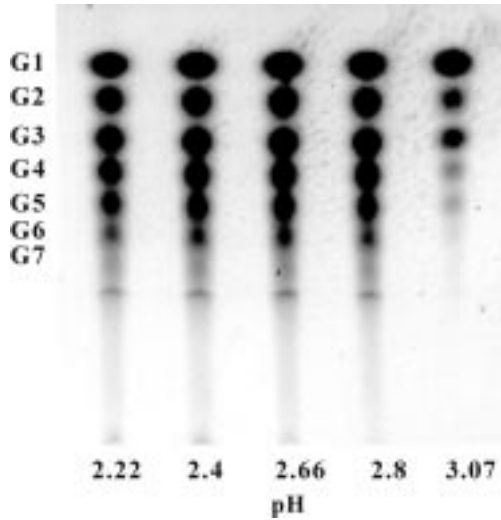


Fig. 13. TLC analysis of maltooligosaccharide: pH 2.22-3.07(SLS103, adjusted by $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$).

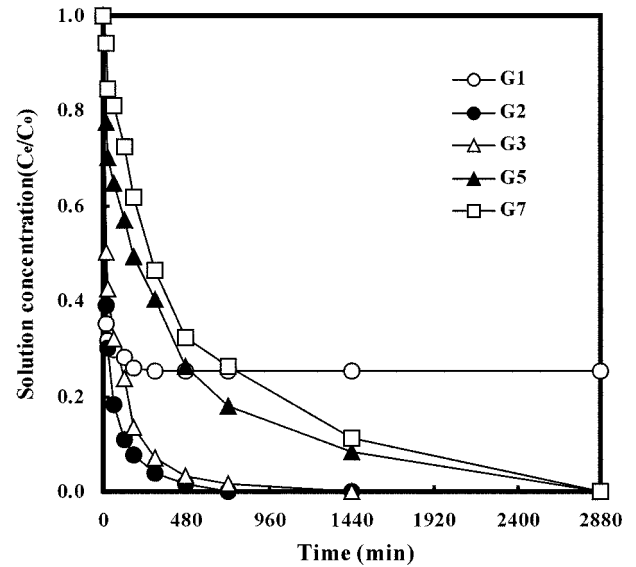
도 빠르게 진행되었다. 이는 말토올리고당의 흡착이 활성탄의 세공크기 뿐만 아니라 활성탄과 올리고당간의 정전 상호작용의 영향을 크게 받기 때문으로 사료된다. 또한 다른 유기산의 경우에도 유사한 흡착특성을 나타내는지를 검토하기 위하여 프로피온산으로 pH 2.22-3.07 범위로 조절하고 말토올리고당을 흡착시킨 후 용액중에 잔류해 있는 말토올리고당의 TLC 분석한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 프로피온산의 경우에는 초산을 사용한 경우와는 조금 다르게 pH 2.8 까지는 말토올리고당의 흡착이 거의 진행되지 않았고, 그 이후의 pH 조건부터 말토올리고당의 흡착이 진행되었으나 전체적인 흡착 특성은 초산과 유사하게 pH가 약간씩 증가함에 따라 말토올리고당의 흡착이 증가하였는데 분자량이 큰 당들부터 흡착이 먼저 진행되었고 분자량이 가장 작은 G1 (glucose)은 pH 3.07에서 거의 흡착되지 않고 잔류해 있었다.

3-3-2. 무기산에 의한 영향

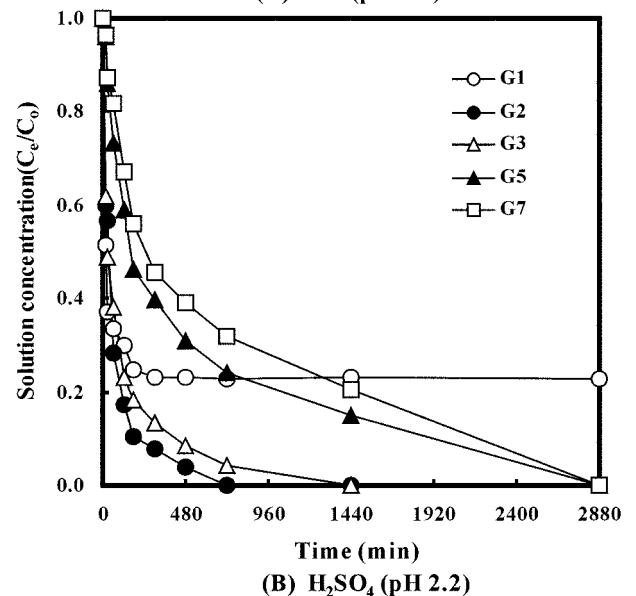
무기산으로 pH를 조절하였을 때의 영향을 측정하기 위하여 염산과 황산으로 pH를 2.2로 조절한 후 흡착시간에 따른 말토올리고당의 흡착 특성을 측정하여 이를 Fig. 14에 나타내었다. 실험 결과를 초산으로 pH를 2.2로 조절한 경우(Fig. 12(C))와 비교하였는데, 초산으로 pH를 조절 한 경우에는 말토올리고당의 흡착이 거의 이루어지지 않은 반면, 염산과 황산으로 pH를 조절한 경우에는 G1(glucose)의 일부를 제외한 대부분의 말토올리고당이 흡착되어 그 흡착특성이 pH를 조절하지 않은 경우(Fig. 6(A))와 유사하였다. 이는 흡착제로써 활성탄(SLS103)을 사용하여 말토올리고당의 흡착실험을 수행시 zeta potential은 유기산에 존재하는 카르복실기($-\text{COOH}$)의 영향을 주로 받기 때문으로 사료되며, 말토올리고당을 각 당별로 분리하는 측면에서 볼 때 무기산을 사용한 pH 조절은 비효과적임을 확인 할 수 있었다.

3-4. 말토올리고당 탈착

말토올리고당 흡착에 사용한 흡착제(SLS103과 F400)에 3, 15, 30, 50% ethanol 수용액 100 mL를 투입하여 말토올리고당의 탈착실험을 수행한 결과를 Table 5에 나타내었다. 3% ethanol 수용액으로 탈착시켰을 때는 SLS103은 76%, F400은 77%의 G1(glucose)이 탈착 되었다. 15% 및 30% ethanol 수용액으로 탈착 시켰을 때는 SLS103과 F400 모두 G1 (glucose), G2(maltose), G3(maltotriose)가 90% 정도 탈착 되었고, 50% ethanol 수용액으로 탈착 시켰을 때는 모든 당이 98%이상 탈착 되었다. 활성탄에 흡착된 말토올리고당은 탈착에 사용된 ethanol 수용액의 농



(A) HCl(pH 2.2)



(B) H_2SO_4 (pH 2.2)

Fig. 14. Variation of maltooligosaccharides concentration with reaction time at pH 2.2. (A) control by HCl, (B) control by H_2SO_4 (SLS103).

도가 높고 탈착시간이 길수록 탈착율이 증가하였으며, 분자크기가 작은 당들이 우선적으로 탈착 되었다.

말토올리고당의 탈착에 필요한 ethanol 양을 측정하기 위해 15, 30, 45, 60%의 ethanol 수용액을 조제한 후, 이를 말토올리고당을 흡착시킨 활성탄(SLS103)에 30, 60, 100 mL씩 투입하여 탈착실험을 수행하였고, 각 당들을 94% 이상 탈착시킬 때의 ethanol 수용액 농도와 ethanol 수용액 양과의 관계를 파악하여 Fig. 15에 나타내었다. 실험 결과, 활성탄 15 g에 포화 흡착되어 있는 G1(glucose) 0.397 g, G2(maltose) 0.552 g 그리고 G3(maltotriose) 0.553 g을 94% 이상 탈착시키기 위해서는 ethanol이 각각 18 mL, 36 mL, 45 mL가 필요함을 알 수 있었다. 또한 동일한 양의 ethanol을 투입하였을 경우에는 농도가 다르더라도 말토올리고당의 탈착율이 거의 일치함을 알 수 있었는데, 이러한 결과로 볼 때 ethanol 수용액을 사용한 말토올리고당의 탈착은 ethanol 수용액의 농도보다는 투입된 ethanol량의 영향이 보다 더 큰 것으로 사료된다.

Table 5. Desorption rate of maltooligosaccharide

Concentration of EtOH	Adsorbent	Maltooligosaccharide	Desorption rate (%)
3%	SLS103	G1	76.3
		G2	8.9
		G3	9.2
	F400	G1	76.9
		G2	7.4
		G3	7.5
15%	SLS103	G1	93.8
		G2	84.5
		G3	90.6
		G5	39.8
		G7	33.8
	F400	G1	92.6
		G2	82.4
		G3	89.9
		G5	38.9
		G7	38.9
30%	SLS103	G1	97.2
		G2	91.5
		G3	90.9
		G5	77.9
		G7	77.7
	F400	G1	96.7
		G2	90.4
		G3	90.1
		G5	76.8
		G7	77.2
	SLS103	G1	98.7
		G2	98.1
		G3	98.7
		G5	98.7
		G7	98.5
50%	F400	G1	98.7
		G2	96.1
		G3	96.4
	SLS103	G5	98.9
		G7	99.2
		G7	99.2

4. 결 론

물리적 특성이 다른 두 가지 활성탄을 이용하여 말토올리고당을 각 당별로 분리하기 위한 실험적 연구를 수행하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

야자각을 원료로 하여 제조한 활성탄(SLS103)과 역청탄을 원료로 하여 제조한 활성탄(F400)을 사용한 말토올리고당의 흡착평형 데이터는 Langmuir식으로 잘 나타낼 수 있었고, F400의 물질전달계수가 훨씬 더 커서 흡착속도가 더 빨랐다.

두 가지 흡착제에 대한 G1(glucose)의 흡착율은 다른 당들에 비하여 훨씬 낮았는데 올리고당 혼합물의 다른 당들을 다단계 흡착공정을 통해 G1(glucose)을 보다 농축하여 G1(glucose)의 분리효율을 높일 수 있을 것으로 판단된다.

유기산인 초산을 사용하여 수용액의 pH를 조절한 후 말토올리고당을 흡착시켰을 때는, 두 가지 흡착제 모두, pH가 2.2에서는 말토올리고당의 흡착이 거의 이루어지지 않았고, pH 4.1 이상에서는 G1을 제외한 모든 당들의 흡착이 이루어졌다. pH가 2.2-4.1 범위에서는 pH나 분자의

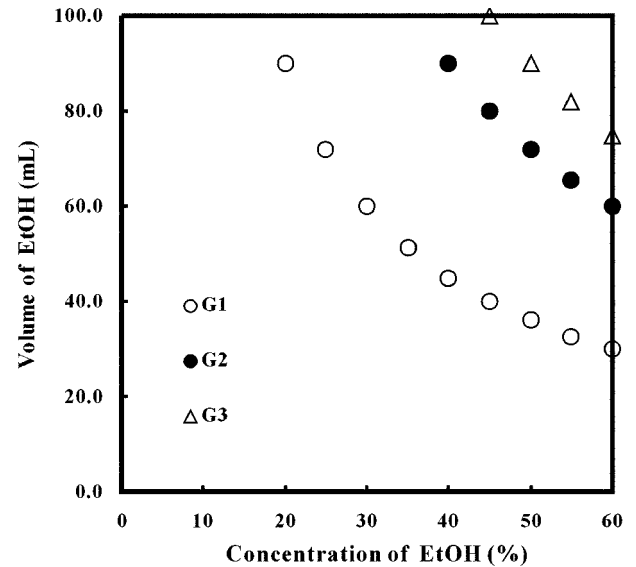


Fig. 15. Relationship between ethanol concentration and volume for desorption of exceed 94% maltooligosaccharides(SLS103).

크기가 증가할수록 흡착율이 증가하였다. 그러나 무기산으로 pH를 조절한 경우에는 G1(glucose)의 일부를 제외한 대부분의 말토올리고당이 흡착되어 그 흡착특성이 pH를 조절하지 않은 경우(pH 8.98)와 전체적으로 유사하였다.

Ethanol 수용액을 사용한 올리고당의 탈착에서 두 흡착제에 따른 차이는 크지 않았고, 분자크기가 작은 당들이 먼저 탈착되었고, ethanol 수용액의 농도보다는 ethanol량의 영향이 더 컸다.

감 사

본 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원(KRF-Y00316)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다. 활성탄의 zeta potential을 측정해 주신 오즈카 전자주식회사 서울지점의 구분준 과장님께 감사드립니다.

사용기호

- A_s : total external surface area of the adsorbent particles [m^2]
- b : langmuir constant [mL/mg]
- C_e : equilibrium concentration [mg/mL]
- C_o : initial liquid phase concentration [mg/mL]
- K_f : external film mass transfer coefficient [m/sec]
- q_m : amount adsorbed for monolayer formation [mg/mg]
- R : radius of particles [m]
- t : reaction time [sec]
- V : volume of solution [m^3]
- W : weight of adsorbent [kg]
- x/m : amount adsorbed per unit weight of adsorbent(carbon)

그리스 문자

- ρ : density of adsorbent particles [kg/m^3]

참고문헌

1. Park, K. H.: Food Science & Industry, **25**, 73(1992).

2. Mok, C. K., Ku, K. H., Park, D. J., Kim, N. S. and Sohn, H. S.: *J. Food Sci.*, **27**, 181(1995).
3. Choi, Y. B., Kim, K. S. and Sohn, H. S.: *J. Food Sci.*, **27**, 225 (1995).
4. Martin, M. L. and Hosney, R. C.: *Cereal Chem.*, **68**, 503(1991).
5. Akers, A. A. and Hosney, R. C.: *Cereal Chem.*, **71**, 223(1994).
6. Yoon, S. H., Kim, M. J., Kim, J. W., Kwon, K. S., Lee, Y. W. and Park, K. H.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **23**, 573(1995).
7. Han, N. S. and Robyt, J. F.: *Carbohydr. Res.*, **313**, 135(1998).
8. Mukerjee, R., Kim, D. M. and Robyt, J. F.: *Carbohydr. Res.*, **292**, 11(1996).
9. Robyt, J. F. and Mukerjee, R.: *Carbohydr. Res.*, **251**, 187(1994).
10. Kim, K. S., Chung, H. K. and Sohn, H. S.: *Foods Biotechnol.*, **3**, 156(1994).
11. Park, S. S. and Koo, Y. M.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 968(1998).
12. Abe, I., Hayashi, K. and Ktagawa, M.: *Carbon*, **21**, 189(1983).
13. Lee, J. W., Hong, J. J., Moon, H. and Moon, I. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 890(1999).