

Xanthan gum의 生産과 응용

자연에서 얻어지는 고무질로서는 여러가지 종류의 것이 많으나 한천, 알긴산염, 카라기난(Carrageenan), 퍼셀라란(furcellaran) 등은 해조로부터 추출되며 Pectin, arabic gum, karaya gum, tragacanth gum, ghatti gum, guar gum, 메뚜기콩고무(locust bean gum), 사이리엄고무(PSYLLIUM SEED GUM) 등은 식물로부터 추출된다.

특히 이외에도 미생물에서 분비되는 고무질인 다당(多糖)으로는 dextran, curdlan, pullulan, 잔산고무(Xanthan gum) 등도 최근에 알려진 고무질이다.

여기에서는 미생물이 생산하는 고무질인 다당(多糖)인 Xanthan gum이 새로히 식품첨가물로 지정되었기에 Xanthan gum의 발견내역, 성질, 생산과 응용면을 소개한다.



鄭 東 孝
(中央大 教授)

1. 머리말

Xanthan gum이란 양배추에서 분리한 *Xanthomonas campestris*가 생산한 다당류의 명칭으로 1964년 Chem. Eng. News에서 특이적인 점탄성(粘彈性)을 띠는 gum의 명칭으로 처음으로 소개되었다.

*Xanthomonas*속은 *Pseudomonas*속과 유사한 간균이며 식물병원균으로서 알려져 있다. *Xanthomonas*속은 다른 식물병원균과 마찬가지로 숙생(宿生) 식물체위에서 세포의 다당(多糖)을 생산하여 도관을 폐쇄하므로써 수분과 양분의 이행을 곤란하게 하여 말라죽게 한다. *Xanthomonas*에 의한 식물병해로는 목화의 모무늬병(角點病), 벼의 흰잎마른 병(白葉枯病)이 알려져 있다. *Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas phaseoli*, *Xanthomonas malvacearum*, *Xanthomonas carotae* 등이 세포외(細胞外) 다당(多糖)을 다량 생산한다고 한다.

2. 생 산

*Xanthomonas*속에서 Xanthan gum을 생산할 때

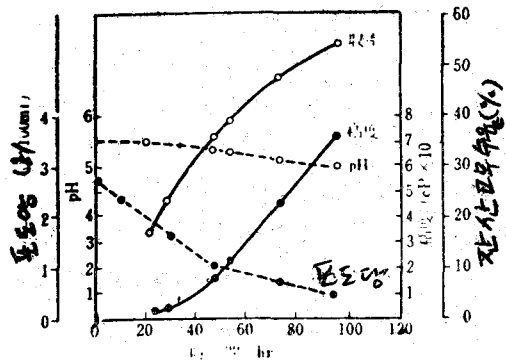


그림 1. Xanthan gum생산의 발효경과

탄소원으로서 포도당, 질소원으로서 염화암모늄, 기타 인산염, 황산마그네슘, 미량금속 및 생육인자가 필요하다.

NRRL(National Regional Research Laboratory)의 연구에 의하면 glucose농도와 다당생산과의 관계는 glucose의 농도가 3%이상으로 증가함에 따라 다당(多糖)수율은 저하되고, 또 배지의 초발 pH가 6이하의 약산성이면 극단적으로 다당(多糖)수율이 저하

표 1. 연속발효용 배지조성

Distiller's dried solubles	0.8g/100g
요소(尿酸)	0.04
K ₂ HPO ₄	0.5
포도당	1.0~2.5
Mgso ₄ ·7H ₂ O	0.025
소포제	0.03
물	96~97.5

138°C에서 5분간 살균, pH7.

된다. 동시에 NRRL에서 600 gal, 발효탱크로 배양한 결과는 그림 1과 같다.

회분(回分)발효에 이어 pilot plant에 의한 연속발효의 시도가 역시 NRRL에서 제 1 표의 배지를 사용할때의 발효경과는 표 2와 같다.

NRRL에서는 공업 grade의 xanthan gum의 생산은 균체를 제거하지 않고 배양액을 직접 drum dryer에서나 spray dryer에서 회수하거나 혹은 식품 grade의 것은 7-8,000 cps의 배양액을 약 200cps로

표 2. 회석율과 xanthan gum의 생성속도

회석율 (hr ⁻¹)	점도 (cp)	잔산고무농도 (%)	pH	잔산고무생성 속도 (g/hr/kg)	포도당소비속도 g/hr/kg	소비포도당수율 (%)
0.0233	7,150	1.48	5.85	0.34	0.42	81
0.041	6,000	1.33	6.15	0.55	0.64	86
0.054	5,200	1.22	6.30	0.66	0.81	82
0.080	2,600	0.89	6.70	0.71	0.85	83
0.106	1,400	0.70	6.80	0.76	0.89	85
0.140	800	0.60	7.05	0.84	0.94	89
0.154	550	0.54	7.0	0.83	0.97	85
0.196	160	0.34	7.2	0.69	0.82	84

회석한 다음 celite를 coating한 filter press에서 균체를 제거하고서 여액에 methanol을 가하여 침전 회수하는 방법을 채택하고 있다. Methanol침전에서는 염화칼륨이나 제 4급 암모늄염의 병용(併用)은 회수율을 올릴 수 있으나 제 4급 암모늄의 사용은 식품의 생산으로는 안전성의 점에서 부적당하다.

공업적인 xanthan gum의 생산은 동결건조의 보존균주를 사용하거나 혹은 비교적 새로운 발효종로액의 일부를 종균(種菌)배양하여 몇 단계를 거쳐 scale up한 다음 발효조에다 옮긴다. 사용균주는 NRRL에서 분리한 *Xanthomonas campestris* B-1459 또는 그의 변이균주(變異菌株)로 사용한다. 탄소원으로서 포도당이 주로 사용되나 때로는 자당이나 기타의 당류도 사용된다. 질소원으로서 단백질의 가수분해물, 아미노당, DDS(Distiller Dried Soluble) 등의 각종 유기태질소와 각종의 무기태질소가 사용된다. 이외에 인산염, 마그네슘염, 미량금속염이 첨가되고 있다. 연속발효기간동안 포도당농

도 1~5%, 배양온도 28~35°C, pH 6.0~7.5등 교반기의 조건이 유지되어야 한다.

Xanthan gum은 산성인 다당(多糖)이고 다당생성으로 배양액의 pH가 저하되므로 미리 인산완충용액을 가하여 배양중의 pH를 중성으로 유지하여야 한다.

발효액중의 xanthan gum농도는 알코올 침전법이나 비색법으로 측정한다. 발효가 끝난 배양액은 적당히 회석한 다음 열교환기로서 살균한다. *Xanthomonas campestris*는 포자를 형성하지 않으므로 살균이 쉬운 것이 공업생산의 큰 잇점이다. 살균후 여과 혹은 원심분리하여 균체나 불순물을 제거하여 isopropyl alcohol을 가하여 xanthan gum을 침전회수한다. 알코올로 침전할 때 회수율을 높이기 위하여 염류의 첨가가 보다 효과적이거나, 실제 실시하지 않고 있다.

이와같이 공업생산으로 만든 xanthan gum의 일반생산은 표 3과 같다.

표 3. Xanthan gum의 일반성상

외관 : 황백색분말	갈변온도 : 160~165°C
수분 : 11~12%	탄화온도 : 240~270°C
회분 : 9~10%	회화온도 : 470°C
백도(白度) 70	질소 : 1.2%
비중 : 1.5~1.6	
1% 증류수용액시에 측정치	
용해열 0.055~0.080 cal/용액g	
굴절율(20°C) 1.3332~1.3338	
표면장력 75dynes/cm	

3. 공업화

NKRL을 중심으로 하여 xanthan gum에 관한 여러 연구가 이루어짐에 따라 Kelco회사(미국 Merck Co.의 일부)에서 1960년 pilot plant로 생산을 개시하였고, 그 이듬해 시장시판을 시도하여, 1964년 세계에서 맨처음으로 본격적인 공업적 생산을 착수하였다. 이와같이 공업적 grade의 xanthan gum의 생산을 계속하여 오다가 1969년 FDA의 등록을 얻어 식품 grade로 생산판매하게 되었다. 식품 grade의 제조공정상의 문제점으로는 제품의 세균오염의 control과 isopropyl alcohol잔량의 control이다.

4. 화학구조

xanthan gum의 화학구조의 model은 그림 2와 같다 분자량은 약 2×10^6 이나 $13 \times 10^6 \sim 50 \times 10^6$ 이라는 보고도 있다.

Xanthan gum은 mannose, glucose 및 glucuronic acid를 구성당으로 그 비율은 3 : 2이다. Glucuronic acid는 보통 K, Na 혹은 Ca염으로서 존재한다.

Xanthan gum의 주사슬은 D-glucose의 B-1.4 결합으로 cellulose와 같다. 측사슬은 두개의 mannose와 한개의 glucuronic acid로 구성되어 있으나, 측쇄의 정밀한 분포상태는 명확하지 않다.

측쇄 말단의 D-mannose의 약 반수는 C₆와 C₅의

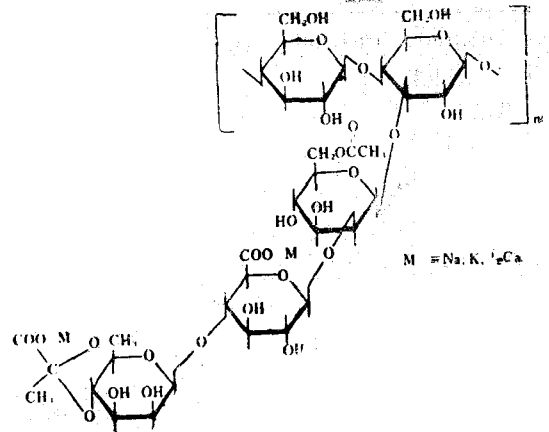


그림 2. Xanthan gum의 화학구조

위치에 pyruvic acid가 ketal 결합을 하고 있으나 이 pyruvic acid의 분포상태에 대해서는 명확하지 않다. 측쇄의 다른 D-mannose의 C₆는 acetyl화 되어 있다.

5. Xanthan gum의 일반특성

5-1 유동특성(流動特性)

Xanthan gum의 중요특성의 하나는 수계액체(水系體液)의 rheology control이다. Xanthan gum은 현저한 외가소성을 나타내고 이것때문에 현탁, 분산, 유화안정등으로 여러분야에 응용된다.

Xanthan gum수용액의 점도는 그림 3과같이 전단력(剪斷力)이 증가됨에 따라 겔보기 점도는 급강하나, 전단력을 제거하면 곧 최초의 점도로 복원한다. 이 점성거동은 최근의 helix구조에 관한 이론으로 설명되어 xanthan gum은 정지상태에서는 초회합구조(超會合構造)를 용액중에서 나타내고 있다고 추측한다.

Xanthan gum의 강복치(降伏値)는 이 초회합구조가 전단(剪斷)에 의하여 어느 정도 해리하는데 필요한 힘으로 생각되어 전단의 계속으로 초회합구조가 해리함과 동시에 현저히 점도저하가 생긴다. 역으로 전단력을 제거하면 다시 초회합(超會合)상태가 형성

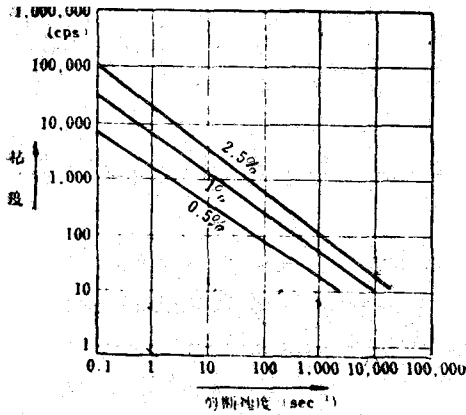


그림 3 Xanthan gum의 점성거동

되어 점도가 곧 복원하게 된다.

5-2 증점성 (增粘性)

Xanthan gum은 냉수 온수에 용해하여 1%에서 약 1,500~2,000cps(B형 점도계, 30rpm; 25°C)의 점도를 나타낸다. Xanthan gum은 첨가량이 1~3%정도 낮아도 증점성(增粘性)이 풍부하고, 더욱 점성은 여러 약품의 존재, pH변화, 온도의 변화에 전혀 영향을 받지 않는다. 또 xanthan gum의 증점(增粘)특성으로서는 locust been gum과의 병용으로 상승효과를 올릴 수 있다.

5-3 온도안정성

대부분의 다당류는 가열에 의하여 점도변화를 일으키나 xanthan gum용액의 점도는 온도변화의 영향을 그렇게 받지 않는다. xanthan gum과 같이 가열에 의하여 점성이 저하되지 않는 미생물 다당은 몇가지가 알려져 있으나 오늘날 아직 공업화는 못하고 있다.

염(鹽)을 함유하지 않는 xanthan gum을 증류수에 녹여 가열하면 가열초기에 약간 점도저하가 일어나나 점차 점도를 회복한다.

소량의 염류를 Xanthan gum용액에 첨가하면 가열초기의 일시적인 점도저하를 완만하게 하고, 온도변화에 대하여 점도 안정성이 증가한다. 염의 작용은 확실하지 않으나 구성잔기(殘基)에 있는 glucuronic acid 및 pyruvic acid의 카르복실기와 이온 결합을 하는 것으로 생각한다.

5-4 pH안정성

xanthan gum의 점성은 pH에 의한 영향을 별로 받지 않는다. 보기로서 12% NaOH용액, 20%, KOH용액에 Xanthan gum이 직접 용해하면 다같이 장기간동안 그 점도는 안정하다. 표 4, 표 5에 나타난 것과 같이 고농도의 인산에 직접 용해하여도 다같이 점도는 오래동안 유지된다.

표 4. 인산농도와 Xanthan gum점도(1%농도)의 경시변화

경시일시	조제후	9일	2주일	3주일
인산농도				
10%	1,680	1,272	1,124	1,080
20%	1,308	1,320	1,220	1,176
45%	1,400	1,900	1,772	1,684

점도측정 : B형점도계, 25°C, 단위 cps, 실온에서 방치

표 5. 45%인산용액의 각온도에서의 점도안정성

온도 (°C)	10	30	50	70
간산고무농도				
0.5%	436	325	271	206
1.0%	2,164	2,660	1,912	1,724
1.5%	4,300	4,420	4,300	3,520

5-5 염류와의 상용성

Xanthan gum은 표 6과 같이 여러 조건에서도 고농도의 각종 염류와 같이 우수한 상용성을 나타내고 있고 대개의 경우 염류의 용해도까지 혼용된다. 보기로서 미리 xanthan gum용액을 조제하면 25% (NH₄)₂SO₄, 15% NaCl은 용액을 첨가하여도 안정

한 점성계(粘性系)를 형성한다. 그러나 xanthan gum 은 anion성 다당이므로 어느 조건하에서는 多價금속 염과 gel이나 또는 침전을 형성하는 수가 있다. pH 10이상에서는 Ca염류로 xanthan gum은 침전되고 탄소수 8이상의 4급 암모늄이나 아민(amine)과도 반응하여 침전된다. 5% 이상의 탄산소오다, 인산소오다, 메타규산소다의 존재로 오래동안 방지될 때, Xanthan gum용액은 gel화된다. 염류와의 상용성(相溶性)을 높이기 위해서는 pH범위의 선택, chelate제의 첨가등이고 이로 인하여 침전 또는 gel화를 방지할 수 있다.

gel형성제로서 알려져 있는 붕산염과도 상용성이 있다.

다른 염류가 존재하는 경우에 붕소이온의 농도가 300ppm이하이면 gel을 형성한다. 붕소이온농도를 300ppm이상으로 하거나 pH 5이하 또는 chelate제를 첨가하면 gel은 형성되지 않는다.

표 6. Xanthan gum 상용성

약 제	농도 (%)	점도 (cps)	약 제	농도 (%)	점도 (cps)
구연산	20	1,400	제이인산소오다	10	1,190
가성소오다	10	1,390	알진산소오다	1	1,430
탄산소오다	5	1,130	Tragacanth gum	1	4,570
붕산	15	1,540	Acetone	20	1,000
석염	15	1,330	Methanol	20	980
염화칼리	15	1,200	Benzglalcohol	10	980
염화칼슘	20	1,580	요소(尿素)	25	980
염화바리움	15	1,330	황산알루미늄	5	1,460

Xanthan gum첨가량 1% (860 cps), 점도측정: B형 점도계 25C, 60rpm

5-6 용제와의 상용성

Xanthan gum은 수용성이고 용제는 불용이나 65°C 이상의 온도에서는 glycorine ethylene glycol에 녹는다 물과 혼합하는 용제이면 어느 농도까지는 상용성(相溶性)이 있다.

즉 isopropyl alcohol과는 60%농도까지 상용성이 있다. Glyeol류의 존재에 의하여 xanthan gum용액

은 윤택한 유동성을 나타내고 긴 成系성이 생긴다.

용제로서의 상용성을 증가시키는데는 미리 xanthan gum의 수용액을 조제하여 혼합하거나 용제의 양이 많아지면 침전이 생긴다.

5-7 각종 증점제와의 상용성

Xanthan gum은 대부분의 합성, 천연의 증점제와의 상용성이 우수하며, 특히 Na-alginate, 녹말과는 높은 상용성이 있어 dextrin, guar gum, locust been gum(메뚜기콩고무)와는 점도증가의 상승효과를 나타낸다.

Xanthan gum과 locust been gum (메뚜기콩고무)

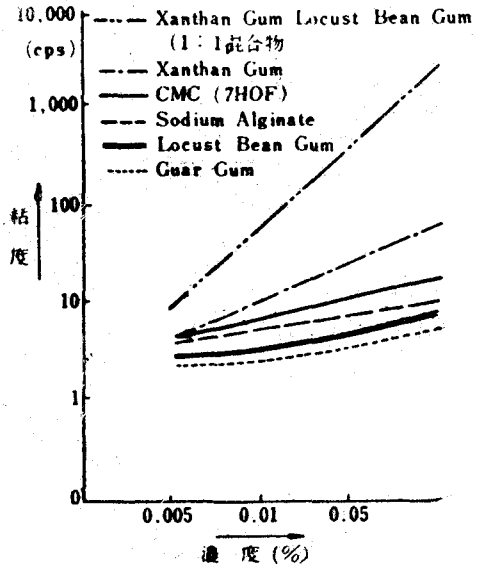


그림 4 Xanthan gum locust been gum혼합물과 각종고무와의 점도비교

를 6:4~4:6의 비율로 혼합하면 그의 점도는 그림 4와 같이 현저하게 높아지는 것을 알 수 있다. 이 혼합물을 60°C이상으로 가열후 냉각하면 탄력성이 풍부한 gel이 형성된다.

증점(增粘)과 gel형성은 약산성~약알칼리성의 pH 범위에서는 관찰된다.

Locust been gum(메뚜기콩고무)와 아주 유사한 galactomannan인 guar gum은 xanthan gum과의

혼합으로 증점(增粘)이 줄어들거나 gel은 형성하지 않는다.

이 이유는 locust bean gum의 지쇄상의 mannose 구성비가 guar gum에 비교하여 높고 Xanthan gum의 helix구조와 상호 반응하여 일종의 가교를 형성하여 3차원의 망목구조(網目構造)를 형성하는 것으로 생각한다.

6. Xanthan gum의 응용

6-1 일반공업분야에 응용

Xanthan gum의 최대의 수요는 일반공업분야이고 그중에서도 석유채취에 관한 용도가 많다. 석유채취에서는 oil drilling, Xanthan gum은 CMC, (Carboxy methyl cellulose), MC(methyl cellulose), HEC(hydroxy ethyl cellulose)와는 상용성이 없고 표 7과 같이 혼합하면 경시적으로 점도가 감소한다. 이들 cellulose유도체와 병용하는때는 강산 또는 강알칼리의 pH조건을 선택하나 고치환도(高置換度)또는 다른 cellulose유도체를 선택하지 않으면 안된다. oil flooding, oil fracturing의 목적에 사용된다.

Xanthan gum의 일반공업용도는 다음과 같다, 즉 glass flit에 대하여 0.15%첨가하면 유약(釉藥)중의 점토사용량을 반감시켜, 내산, 내알칼리, 내수성이 우수한 범랑(斑瑯)제품을 만들 수 있다.

이외에 페인트, 잉크, 세제, slurry폭약, 연마제, 세탁풀, 벽지, 염색, 농약, 연초, 비료, 제지, 사료, 내화물, 화장품, 각종의약품, 사진등 여러 분야에 사용된다. 증점, 분산, 현탁, 유화안정 rheology controll의 목적으로 일반적으로 0.05~0.2%첨가된다.

Xanthan gum은 미국에서 식품첨가물로서 허용되고 있으나 서독 프랑스 이탈리아에서 허가되어 있지 않다.

6-2 식품공업분야에 응용

표 7. 각종 cellulose Xanthan gum와의 상용성

종 류	농도 (%)	경 과 시 간			
		0	1	3	24
XG	1	1,744	—	—	1,732
MC	1.8	832	840	852	852
MC-XG	적당혼합	1,528	1,420	1,288	1,156
HEC	1.5	1,008	1,028	1,032	1,052
HEC-XG	적당혼합	1,700	1,360	1,084	760
HPC	3.1	864	856	824	828
HPC-XG	적당혼합	1,672	1,608	1,572	1,520
CMC	1.0	860	800	804	788
CMC-XG	적당혼합	584	460	804	860

MC: Methyl cellulose,
 HEC: Hydroxy ethyl cellulose,
 HPC: Hydroxy propyl cellulose,
 CMC: Carboxy methyl cellulose,
 XG: Xanthan gum, 각 cellulose용액과 XG용액을 적당히 혼합하여 실온에서 방치하고, B형점도계, 25°C 30 rpm 단위 cps

Xanthan gum은 식감 개선 저칼로리, body 부여 등의 목적으로 식품에 첨가 한다. 보기에로서 Xanthan gum 0.2%와 locust bean gum 0.02%를 첨가한 sour cream은 우수한 유화안정성과 식감을 나타낸다고 한다. 이외 음료, dressing, 마요네즈, 소스, 빵, 햄, 김치류, 냉동식품, 아이스크림등의 각종 식품의 첨가제로서 0.05~0.5%의 농도범위에서 단독 또는 다른 증점제나 gel화제와 같이 사용된다.

'78年은

有害食品 根絶의 해