

## 다당류를 이용한 중금속 이온의 흡착특성 비교

김세경, 윤현식

인하대학교 생물공학과, 생물반응공학실험실

Tel (032) 860-8751, Fax (032) 875-0827

**Abstract**

Polysaccharides are very effective adsorbents for heavy metals. In this study, the adsorption characteristics of various polysaccharides for heavy metal adsorption were investigated. Tested polysaccharides were homogeneous polysaccharides such as curdlan, chitin, starch, cellulose, Avicel, and Solka floc and heterogeneous polysaccharides such as zooglan, locust bean gum, ghatti gum, pectin, and xylan. Lead(II) adsorption characteristic on these polysaccharides followed Freundlich isotherm and the isotherm parameters were calculated. For adsorption of lead(II), Avicel, starch, and zooglan were found to be good adsorbents.

**서론**

미생물이 생산하는 다당류는 그 다양한 종류 및 기능 특성으로 학문적으로나 산업적 응용의 측면에서 대단히 흥미로운 연구대상이 되고 있다. 미생물 유래 다당류의 공업적 생산과 이용에 관한 연구로서는 *Leuconostoc mesenteroides*가 생산하는 dextran이 혈장증량제로 개발된 이래, *Xanthomonas campestris*가 생산하는 xanthan gum, *Aureobasidium pullulans*가 생산하는 pullulan, *Zoogloea ramigera*가 생산하는 zooglan 등을 대표적인 예로 들 수 있으며, 그 밖에도 다수의 연구가 보고되어 있다<sup>(1,3)</sup>. 특히 최근에는 생분해성의 점성이 강하고 중금속 흡착능력이 높은 생물고분자를 중금속 흡착제로 사용하려는 연구가 진행되고 있다<sup>(4,5)</sup>.

Zooglan은 음이온성 다당류로 물에 약간 녹으며 알칼리 용액인  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{NaOH}$ 에서 용해도가 증가한다. 성분은 glucose, galactose, pyruvate로 구성되어 있으며, glucose 사슬에 pyruvate가 연결되어 있는데 pyruvate의 carboxyl group이 음전하를 가지며, 이 부분 때문에 생물고분자의 중금속에 대한 친화력을 갖는 것으로 알려져 있다<sup>(5,7)</sup>. Curdlan은 *Alcaligenes* 또는 *Agrobacterium* 속 균주가 생산하는 glucose가  $\beta$ -1,3 결합을 한 다당류로 1966년 일본의 Harada 그룹에 의해서 처음 발견되었고, 중성에서는 물에 불용이고 알칼리 용액에서 녹는 특성이 있다<sup>(8)</sup>. 본 연구의 목적은 배양에 의해 얻어진 heterogeneous polysaccharide인 zooglan과 homogeneous polysaccharide인 curdlan, 그 외 몇 종류의 다당류의 흡착실험을 수

행하여 다당류의 성분이 중금속 흡착에 미치는 영향을 알아보려고 하는데 있다.

## 재료 및 방법

### 균주 배양 및 polysaccharides 회수

본 연구에 사용된 다당류 중 zooglna과 curdlan은 직접 생산, 분리하여 사용하였으며, 생성된 다당류는 원심분리 방법과 ultrasonification 방법을 이용하여 추출하였다. *Zoogloea ramigera*(KCTC 2582)를 아래 Table 1의 배지에서 5일간 배양한 후, 회수한 배양액을 sonicator(IKA U200S)로 40초씩 두 번 sonication 하고 시료를 10,000rpm에서 30분간 원심분리를 2회 수행한 후 pellet은 제거하고 상등액만 채취하였다. 채취된 상등액에 KCl(1% w/v)과 상등액의 두배 부피의 propanol을 첨가하고 4°C 냉장고에 24시간 동안 보관하였다. 원심분리하여 회수한 zooglan을 drying oven에 넣어 60°C에서 24~48시간 동안 건조시킨 다음 zooglan을 갈아 screen(US sieve 200 $\mu$ m)에 걸러서 균일한 powder로 만들었다. *Agrobacterium* sp.은 아래 Table 1의 배지에서 5일간 배양한 후 회수하였으며 회수한 배양액에 1N NaOH를 동량 첨가한 후 다시 HCl을 첨가하여 pH 7로 중화시켰다. 시료를 10,000rpm에서 30분간 원심분리한 후 pellet에 0.5N의 NaOH를 동량 첨가하여 3°C에서 3시간 동안 보관하였다. 생성된 용액을 homogenizer(IKA T25)를 사용하여 homogenization을 한 후 10,000rpm에서 40분간 원심분리하여 curdlan을 회수하였다. 회수한 curdlan은 zooglan과 같은 방법으로 powder로 만들어 보관하였다.

### 여러 polysaccharides를 이용한 중금속 흡착

배양에서 얻어진 zooglan과 curdlan외에 다른 종류의 polysaccharides의 중금속 흡착능을 알아보기 위해 몇 종류의 polysaccharides를 준비하여 실험을 수행하였다. 다당류의 종류는 다음과 같다: starch, locust bean gum, ghatti gum, pectin, chitin, xylan, Cellulose(이상 Sigma Chemical Co.), Avicel PH-101 (Fluka), Solka floc (Fiber sales & Develop. Corp.).

### 중금속 흡착 실험

사용된 중금속으로는 Pb, Cd의 nitrate salts인  $N_2O_6Pb$ ,  $CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$  (Fluka)이며 원하는 농도로 제조하여 사용하였다. 중금속 흡착반응은 Erlenmeyer flask 에 10 ml의 중금속과 각 polysaccharides 10mg을 첨가한 후 35°C에서 250rpm으로 진탕하면서 2~4시간 동안 실시하였다. 반응이 끝난 mixture를 12,000rpm에서 5분간 원심분리한 후 각각의 상등액을 분리하여 0.5%  $HNO_3$  용액으로 희석한 후 분석에 사용하였다. 모든 중금속 양의 분석에는 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer) 5EA(Carl Zeiss Technology, Germany)를 사용하였다. 중금속 흡착량( $q$ )는 다음의

식으로 정의한다.

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{M}$$

$q$ 는 중금속 흡착량(mg metal/g polysaccharides),  $V$ 는 반응 용액의 부피(ml),  $C_i$ 는 초기 중금속농도(mg/l),  $C_f$ 는 최종 중금속농도(mg/l),  $M$ 은 다당류의 양(g)이다. 결과 분석에는 Freundlich 흡착등온식을 사용하였다.

$$q = K \cdot C_{eq}^{1/n}$$

여기서  $C_{eq}$ 는 평형 중금속 이온의 농도(mg/l),  $K$ 와  $1/n$ 은 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개변수이다.

### 결과 및 고찰

평형상태에 도달한 lead(II)의 농도로 Freundlich adsorption isotherms를 도식하면 아래 Fig. 1과 같이 나타냄을 알 수 있다.

Freundlich 흡착등온식으로부터  $1/n$ 의 값이 0.1~0.5사이에 있어야 중금속의 농도에 큰 영향을 받지 않는 좋은 흡착제라고 보고되었는데<sup>(9)</sup> 본 실험에서는 Freundlich 흡착등온식 분석결과(Table 2) Avicel, starch, zooglan이 lead(II)에 대하여  $1/n$  각각 0.363, 0.332, 0.494로 나타나서 흡착제로 적합함을 나타내었다.

Table 1 Media composition and culture condition

	<i>Zoogloea ramigera</i>	<i>Agrobacterium</i> sp.
seed culture	tryptic soy broth :30	sucrose :20 yeast extract :5 peptone :5
main culture	glucose :25 K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :2 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :1 NH <sub>4</sub> Cl :1 MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O :0.2 yeast extract :0.01	sucrose :100 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> :2.3 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :0.4 MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O :0.4 trace element solution :10ml calcium carbonate :0.3%
온도	26℃	30℃
회전속도	200rpm	200rpm

Table 2 Freundlich constants for lead(II) adsorption by polysaccharides

	1/n	K
starch	0.332	31.072
cellulose	0.726	8.465
Avicel	0.363	30.082
Solka floc	0.620	10.016
chitin	0.861	32.999
zooglan	0.494	4.654
locust bean gum	0.572	10.765
ghatti gum	0.574	9.424
pectin	1.084	2.777
xylan	0.731	5.238

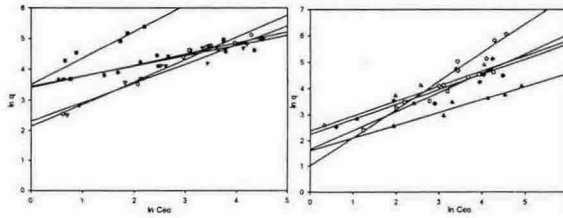


Fig. 1 Linearized Freundlich adsorption isotherms of polysaccharides on Lead(II).  
 starch(●), cellulose(○), Avicel(▼), Solka floc(▽), chitin(■)  
 zooglan(▲), locust bean gum(△), ghatti gum(◆), pectin(◇), xylan(□)

## 참고문헌

1. Flores, F., L. G. Torres, and E. Galindo, "Effect of the Dissolved Oxygen Tension during Cultivation of *Xanthomonas campestris* on the Production and Quality of Xanthan Gum"(1994), J. Biotech., 34, 165-173.
2. Cattle, B. J., "The Extracellular Polysaccharide, Pullulan, Produced by *Aureobasidium Pullulans* : Relationship between Elaboration Rate and Morphology"(1980), J. Gen. Microbiol., 120, 265-268.
3. Farson, A. B. and P. R. Dugan, "Production of Extracellular Polysaccharide Matrix *Zoogloea ramigera*"(1971), Appl. Microbiol., 21, 657-661.
4. Crabtree, K., and W. Boyle, "A Mechanism of Floc Formation by *Zoogloea ramigera*" (1966), J. Water Pollut. Control Fed., 38, 1968-1980.
5. Norberg, A. B. and S. -O. Enfors, "Production of Extracellular Polysaccharide by *Zoogloea ramigera*"(1982), Appl. Environ. Microbiol., 44(5), 1231-1237.
6. Lee, J. W., W. G. Yeomans, A. L. Allen, R. A. Gross, and D. L. Kaplan, "Production of *Zoogloea* Gum by *Zoogloea ramigera* with Glucose Analogs"(1997), Biotechnol. Lett., 19(8), 799-802.
7. Sag. Y. and T. Kutsal, "Biosorption of Heavy Metals by *Zoogloea ramigera*: Use of Adsorption Isotherms and a Comparison of Biosorption Characteristics"(1995), Chem. Eng. J., 60, 181-188.
8. 이인영, 김선원, 이중현, 김미경, 조인성, 박영훈, "염기성 pH에서의 고점도 커들란에 의한 콘크리트의 재료분리 억제 효과 증진"(1999), 한국생물공학회지, 14(1), 114-118.
9. 이한기, 배우철, 진욱, 정욱진, 이삼빈, 정병철, "*Zoogloea ramigera* 115와 *Zoogloea ramigera* 115SLR의 중금속 흡착능 비교"(1998), 한국생물공학회지, 26(1), 83-88
10. Norberg, A. B., "Accumulation of Heavy-Metal Ions by *Zoogloea ramigera*" (1984), Biotech. Bioeng., 26, 239-246.
11. Sag. Y., D. Ozer, and T. Kutsal, "A Comparative Study of the Biosorption of Lead(II) Ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*"(1995), Proc. Biochem., 30(2), 169-174.