

Chitosan에 의한 광합성세균 처리 두부공업폐수의 균체 응집효과

오준현 · 조홍연¹ · 양한철*

고려대학교 식품공학과, ¹고려대학교 식품생명공학과

Effects of Chitosan on Cell Flocculation in Soybean Curd Wastewater Treated by Photosynthetic Bacteria

Chun-Hyun Oh, Hong-Yon Cho¹ and Han-Chul Yang*

Department of Food Technology, Korea University, Seoul 136-701, Korea

¹Department of Food and Biotechnology, Korea University, Chochiwon 339-700, Korea

Abstract — As a mean to recover photosynthetic bacterial(PSB) cells and its practical uses in food industrial wastewater treatment, various biodegradable polyelectrolytes were first investigated for flocculation of suspended colloids in the PSB treatment process of soybean curd wastewater. Anionic polyelectrolytes such as sodium alginate and carrageenan were not effective but a cationic polyelectrolyte chitosan isolated from *Portunus trituberclatus* showed very effective flocculation activity. The concentration of chitosan, pH and temperature of wastewater for maximal flocculation were 40 mg/l, pH 7 and room temperature, respectively. Test using deacetylated chitosan to various degree showed higher flocculating activities in samples deacetylated over 75% and time for maximum flocculation was 40 min by stirring slowly under the above optimal conditions. Chitosan was not only effective to flocculate cells but also removed COD and MLSS of the wastewater. COD of 42% and MLSS of 87% were removed by addition of chitosan to the soybean curd wastewater treated with PSB.

현재 사용되고 있는 폐수처리용 응집제는 응집성, 경제성, 작업성 등에서 우수한 특성을 갖는 반면 과량의 슬러지를 생성하는 점, 자연계에서 생분해되지 않고 2차 오염을 유발하는 점 및 생체에 대한 독성, 특히 합성고분자 응집제의 발암성과 돌연변이유발성으로 인해 구미와 일본에서는 이들의 사용을 점차로 규제하려는 경향에 있다(1-6). 무독성과 생분해성이라는 관점에서 생물 유래의 천연 polyelectrolyte 계열의 물질을 중심으로 미생물이 생산하는 bioflocculant(7, 8), 음이온성 고분자전해질인 sodium alginate, 양이온성 고분자 전해질인 chitosan 등이 대체응집제로서 주요 연구대상이 되어 왔다(9, 10).

Chitosan은 D-glucosamine이 β -1,4 결합에 의해 직선상으로 연결된 섬유상의 중합체로 응집기작은 colloid계에서 전리하여 형성된 amino기의 양전하가 colloid 입자표면의 음전하와 반응하여 표면하전을 중화시킴으로써 입자의 불안정성을 유도, floc의 형성(coagulation)과 조립화에 의해 응집(flocculation)을

일으키는 것으로 밝혀져 있다(11). 이러한 chitosan의 응집성은 크게 폐수처리 분야에서 COD(chemical oxygen demand)성분, 탁도성분, 중금속 등의 제거(9, 10, 12)와 염료의 회수(13), 식품산업 분야에서 알코올 음료의 청정(14), 육가공폐수로부터 유고형물질의 분리(15), 과채류 가공시 색깔의 정화(14, 16), 미생물공업 분야에서 발효액 중의 단백질, 효소, 균체의 회수(15, 17-19) 등에 이용성이 검토되고 있으며 그 일부는 실용화되고 있다.

최근에 주목을 받고 있는 광합성세균에 의한 고농도 유기폐수처리는 폐수처리 뿐만 아니라 폐수를 균체 생산용 배지로 이용하여 기존방법의 문제점인 슬러지의 사료, 토양개선제, 유기질 비료 등으로 자원화할 수 있는 장점을 가지고 있으나(20-22) 종래 응집제에 의한 회수는 균체의 용도를 제한하고 있는 실정에 있다(23). 본 연구에서는 광합성세균을 이용한 두부공업 폐수처리에서 부생하는 광합성세균 균체의 효율적인 회수와 용도개발을 목적으로 생체에 안전하고 부가적인 기능성을 보유한 것으로 알려진 양이온성 생물고분자인 chitosan에 관하여 응집제로서의 기초적인 특성과 응집효과를 검토하고자 하였다.

Key words: Cell flocculation, chitosan, photosynthetic bacteria

*Corresponding author

재료 및 방법

사용 균주

본 실험에 사용한 균주는 자연계로부터 분리한 균주 중 생육활성이 가장 높아 균체생산에 이용된 바 있는 *Rhodospirillum rubrum* P17을 사용하였다(27).

사용배지 및 대상폐수

광합성세균 seed culture용 배지는 Cohen-Bazire (25), Sawada et al.(22)의 배지를 변형시켜 탄소원으로 Na-acetate(AA), Na-propionate(PA)를 첨가하였으며(24) 대상폐수는 P사의 두부공업폐수로 4°C 이하에서 보관하면서 사용하였다.

광합성세균의 종배양

유기산이 함유된 합성배지를 60 ml 용량의 vial에 50 ml 취한 다음 초기 pH를 6.8로 조정하고 혼기적 상태를 유지시켜 주기 위해 고무마개와 aluminium cap으로 vial을 밀폐시켜 121°C에서 15분간 살균한 후 2%(v/v)를 멸균 주사기를 사용하여 접종하고 온도 30°C, 초기 pH 6.8, 100W 백열전구를 이용하여 2,500 lux의 조도하에서 정차배양하였다.

폐수분석

폐수의 일반성분분석은 Standard Methods(26)에 따라 측정하였고 유기산분석은 gas chromatograph (Shimadzu, GC-14A)를 사용하여 채취한 시료를 원심분리기(KUBOTA KM-15200)로 12,000 rpm에서 5분간 원심분리한 상등액에 oxalic acid을 첨가하여 최종농도 0.03M로 하여 분석하였다(27).

MLSS(Mixed Liquor Suspended Solids) 및 COD (Chemical Oxygen Demand)의 측정

MLSS의 양은 103~105°C의 건조기에서 미리 건조한 유리섬유(Whatman, G/FB)로 시료를 여과하고 2시간 건조시킨 다음 desiccator에서 방냉후의 무게와 여과전의 유리섬유 무게의 차이로 측정하였다. COD는 산화제 중크롬산카리($K_2Cr_2O_7$)를 이용 유기물을 화학적으로 산화시킬 때 소모된 산소량으로 측정하였다(26).

광합성세균 처리조, 운전방법 및 배출폐수의 성상
폐수처리 및 균체생산을 위한 광합성세균 배양조는 김 등(27)의 방법에 준하여 다음과 같이 설계, 운전하였다. Photosynthetic bacteria(PSB) reactor는 광투과성의 투명 아크릴판을 이용하여 working volume 15 l의 반협기적 반응조 2개를 병렬로 연결하였으며 sludge를 활성화시키기 위한 seed tank와 침전조로서 2 l Imhoff cone을 부착하였다. Hydraulic retention time(HRT)의 조절은 정량펌프(천세 BX-20)를 사용하여 HRT 5일, 광도는 100W 백열등 3개를 사용하여 4,000 lux로 고정하였으며 온도 30°C를 유지하기 위해 필요에 따라 본 reactor를 항온수조내에 위치시키고 magnetic stirrer(KMC-130)로 교반하였다(Fig. 1).

PSB reactor에서 배출된 폐수의 성상은 Table 1과 같다.

고분자 전해질 용액의 조제

고분자 전해질은 시약용 또는 공업용으로 시판되고 있는 것을 대상으로 chitosan은 2% acetic acid, 그 외 polymer들은 증류수에 5,000 mg/l stock 용액으로 조제한 후 각 농도로 희석하여 사용하였다.

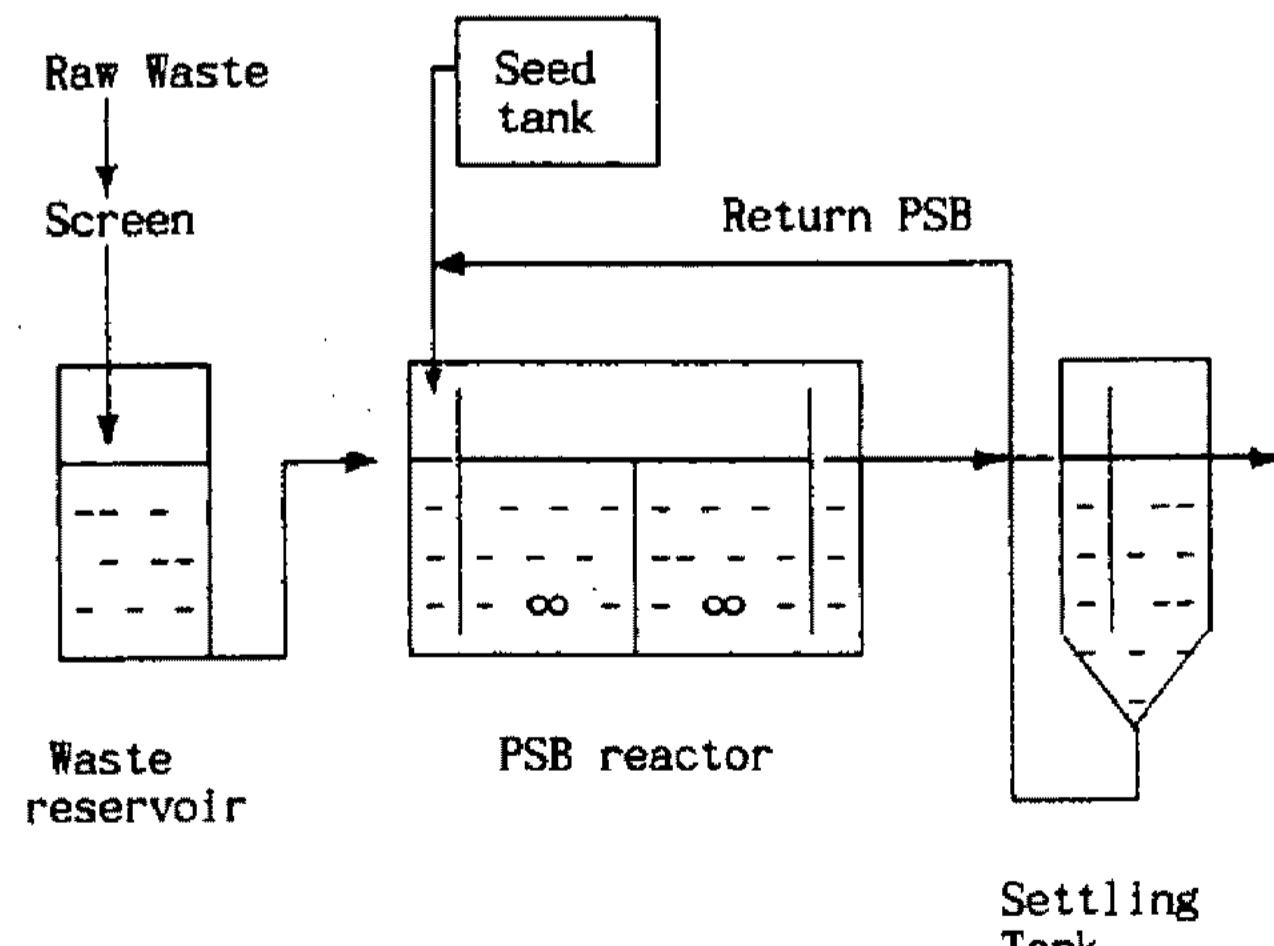


Fig. 1. Flow chart of process for the treatment of soybean curd wastewater by PSB.

Table 1. Environmental factors of soybean curd wastewater treatment by PSB

Factors (g/l)	Raw waste- water	PSB reactor No. 1	PSB reactor No. 2	PSB settling tank
COD	3.24	0.92	0.73	0.45
MLSS	0.57	3.81	3.86	1.21
TVA	2.54	0.79	0.51	0.44
T-N	0.14	0.098	0.084	0.082
NH ₃ -N	0.0069	NT*	NT	0.0048
T-P	0.13	NT	NT	0.0038
pH	4.2	7.1	7.3	7.4

*NT: Not tested

균체 응집도 측정

PSB reactor에서 처리된 후 방출된 두부공업폐수(이하 처리폐수) 20 ml에 2N HCl과 2N NaOH를 사용하여 pH를 조정하고 각각의 고분자 전해질 stock 용액을 농도별로 첨가한 후 20초간 vortexing 하여 60분 동안 정치한 다음 상등액 3 ml을 취하여 660 nm에서 흡광도를 측정하였다. Flocculation activity는 다음의 식에 따라 계산하였다(9, 19).

$$\text{Flocculation activity} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

A : Abs. at 660 nm of control

B : Abs. at 660 nm of sample

Chitosan의 탈아세틸화

탈단백 3시간, 탈칼슘 2시간을 행한 공업용 chitosan을 50% NaOH를 사용하여 120°C에서 0.5, 1, 2, 3, 4시간을 각각 반응시킨 후 흐르는 물로 세척하여 탈아세틸화도가 각각 다른 chitosan을 조제하였다.

탈아세틸화도의 측정

분말화한 시판용 chitosan 3 mg에 KBr 300 mg(200 mesh)을 혼합한 후 pellet molder에서 성형한 KBr pellet을 Ft-IR spectrophotometer(BOMEM Michelson Series MB 102-C15)를 사용하여 흡광도를 측정하였으며 탈아세틸화도는 IR spectrum 상에서 1550 cm^{-1} 과 2878 cm^{-1} 의 흡광도 비율을 Sannan 등이 제시한 검량선을 이용하여 계산하였다(28).

결과 및 고찰

음이온성 고분자 전해질 및 chitosan의 응집효과

두부공업폐수의 광합성세균 처리조로부터 균체회수용 천연 고분자전해질을 검색하기 위해 각종 음이온성 고분자와 chitosan을 대상으로 pH와 농도별로 응집활성을 검토하였다(Table 2). 그 결과 음이온성 고분자들은 pH 변화에 따라 응집활성에 뚜렷한 영향을 나타내지는 않았으나 양이온성 고분자인 chitosan은 중성 또는 약알칼리 pH 영역에서 응집활성이 높았고 응집에 미치는 농도의존성은 음이온성 고분자의 경우 상관관계를 볼 수 없는 반면 chitosan은 100 ppm 이상의 고농도보다 20~60 ppm의 농도에서 높은 응집활성을 나타내었다. Chitosan은 음이온성 고분자들에 비해 넓은 pH 범위와 낮은 농도에서도 우수한 응집력을 보였으며 특히 최적조건인 pH 6~9, 농도 40 ppm에서 처리한 후 1시간 방치에 의해 보

조제의 첨가없이 5,000 rpm, 10분 동안 원심분리한 효과와 비슷하거나 높은 응집활성을 보임으로써 공업적 용도수준의 광합성세균 균체회수용 응집제로서 실용화 가능성을 나타내었다. 음이온성 고분자들의 낮은 응집능으로부터 광합성세균으로 처리된 두부공업폐수는 광합성세균체를 포함하여 주로 (-)전하로 하전된 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있었으며 양이온성 고분자인 chitosan의 높은 응집활성을 표면 하전 중화에 따른 반발력이 약해지면서 coloumb 인력, Van der vaals 힘 등에 의해 미세한 floc을 형성, coagulation되는 것으로 사료되었다(4).

Chitosan과 음이온성 고분자 전해질들과의 조합에 의한 응집효과

미세한 floc의 조립화 기능을 가지고 있는 합성 음이온성 고분자들의 응집보조제로서의 사용 가능성을 알아보기 위해 상기에서 조사한 음이온성 생물고분자들과 chitosan 조합첨가가 flocculation에 미치는 영향을 검토하였다(Fig. 2). Agar, gum arabic, xanthan gum은 농도별 첨가에 의해 응집상승효과를 나타내지 않았으며 alginate와 CMC는 30 mg/l 이상 첨가시 오히려 chitosan에 의한 flocculation 활성을 감소시켰다. 한편 carrageenan은 50 mg/l 부근의 농도에서 chitosan 단독처리보다 우수한 flocculation 효과를 보였으며 침전된 입자의 크기가 커지는 현상을 보였다. 이는 Bough 등(9)이 보고한 야채가공 세척폐수에서의 chitosan과 carrageenan의 조합효과와 유사한 경향이었으며 carrageenan의 응집기작은 Table 2와 Fig. 2의 결과로부터 coagulation보다 flocculation 작용에 의해 혼탁입자를 응집시키는 반면 chitosan은 두 기작에 의해 응집활성을 나타냄을 알 수 있었다.

Chitosan의 응집효과에 미치는 온도, 교반 및 정치시간의 영향

Chitosan의 응집활성에 미치는 온도의 영향을 실온, 50°C, 70°C, 95°C에서 pH 7로 조정한 대상폐수를 3, 10분간 각각 가열한 후 chitosan 40 mg/l를 첨가, 응집효과의 증감여부를 검토하였다. 3분간 가열 시 50°C와 70°C에서는 실온과 비교할 때 효과의 증감현상이 관찰되지 않았으며 95°C에서는 급격히 응집성이 저하되었다. 10분간 가열한 경우에는 50°C에서 급격한 응집활성의 감소와 95°C에서 응집이 거의 억제되는 현상을 보였다(Data 제시하지 않음). 相田浩 등(17)은 *Pseudomonas denitrificans*의 cell flocculation에 있어 80~90°C로 3분간 배양액의 가열처리에 의해 floc의 형성상태와 상등액의 투명도가 크게 증가하

Table 2. Effects of anionic polyelectrolytes and chitosan concentration on cell flocculation in soybean curd wastewater at various pH

Polyelectrolytes	Concentration (mg/l)	Flocculation activity (%)*						
		3	4	5	pH	7	8	9
Sodium alginate	30	84.2	9.4	(-)**	(-)	4.8	2.0	2.2
	50	57.7	1.3	0.8	4.9	8.1	6.3	3.3
	70	40.2	2.1	0.8	6.0	4.3	6.5	6.2
	100	30.1	3.1	5.4	7.3	13.1	9.6	9.5
Carrageenan	30	73.3	19.2	3.6	2.7	1.8	2.2	3.8
	50	41.2	7.0	4.6	5.5	1.7	4.2	6.0
	70	35.6	0.9	7.6	10.2	8.2	6.7	9.6
	100	26.4	(-)	15.5	(-)	12.8	9.2	10.5
Xanthan gum	30	39.2	3.7	2.5	6.5	3.1	3.5	(-)
	50	57.2	8.5	4.6	8.0	5.8	7.2	7.3
	70	69.0	9.1	7.7	11.9	8.3	7.2	8.3
	100	72.5	10.1	10.0	18.5	10.4	11.6	12.5
Gum arabic	30	4.8	(-)	1.4	7.0	5.6	4.1	3.5
	50	9.5	(-)	2.6	5.8	7.3	4.7	4.2
	70	6.5	0.5	7.0	11.2	12.8	6.9	6.8
	100	6.3	(-)	6.0	6.3	7.9	7.9	8.8
CMC	30	0	0	(-)	(-)	(-)	(-)	12.2
	50	(-)	0.6	(-)	(-)	(-)	(-)	14.1
	70	(-)	(-)	(-)	4.5	(-)	(-)	16.4
	100	(-)	(-)	(-)	9.0	8.0	(-)	17.8
Agar	30	(-)	5.2	9.8	8.8	12.0	9.8	7.9
	50	7.8	16.2	15.0	14.2	17.8	15.9	13.0
	70	(-)	13.2	18.0	16.7	21.1	19.8	16.3
	100	(-)	11.4	22.7	27.0	30.4	25.7	20.0
Chitosan	30	15.5	78.5	87.5	88.6	90.2	89.3	85.6
	40	0	77.7	86.9	88.6	91.9	91.5	90.0
	50	(-)	73.8	86.3	87.3	88.6	88.6	88.8
	60	(-)	58.5	80.0	86.7	88.0	88.6	88.8
	100	(-)	54.6	60.0	63.3	76.0	86.3	84.4
	250	(-)	24.6	29.4	31.6	36.7	24.6	30.3

*Flocculation activity was calculated as described under Materials and Methods.

**(-) showed higher optical density than control (0 mg/l).

였다고 보고한 바 있으나 대상폐수에서 가열은 오히려 floc. 형성을 억제시킴으로써 가열조작이 요구되지 않았다.

원폐수와 슬러지의 응집을 위한 교반은 응집제의 균등한 분산과 하전의 빠른 중화를 위해 고속교반 후 저속교반을 행함으로써 미세한 floc.을 거대화시키는 것이 일반적이다. 실온의 대상폐수를 저속, 고속, 고속 후 저속, 저속 후 고속으로 교반하면서 chitosan 40

mg/l를 첨가하여 응집에 미치는 교반의 영향을 검토한 결과 교반하지 않은 대조구에 비해 모두 응집효과가 상승되었으며 최대응집율은 대조구 86%, 고속 93%, 저속 96%로 저속교반의 경우가 가장 우수하였다. 교반 후 정치시간에 따른 응집율을 측정한 결과 정치 30분에 약 70%의 응집을 나타낸 반면 고속교반 91%, 저속교반은 95% 정도였으며 최대응집점에 이르는 시간에 있어서도 대조구 2시간, 고속교반 1.6시

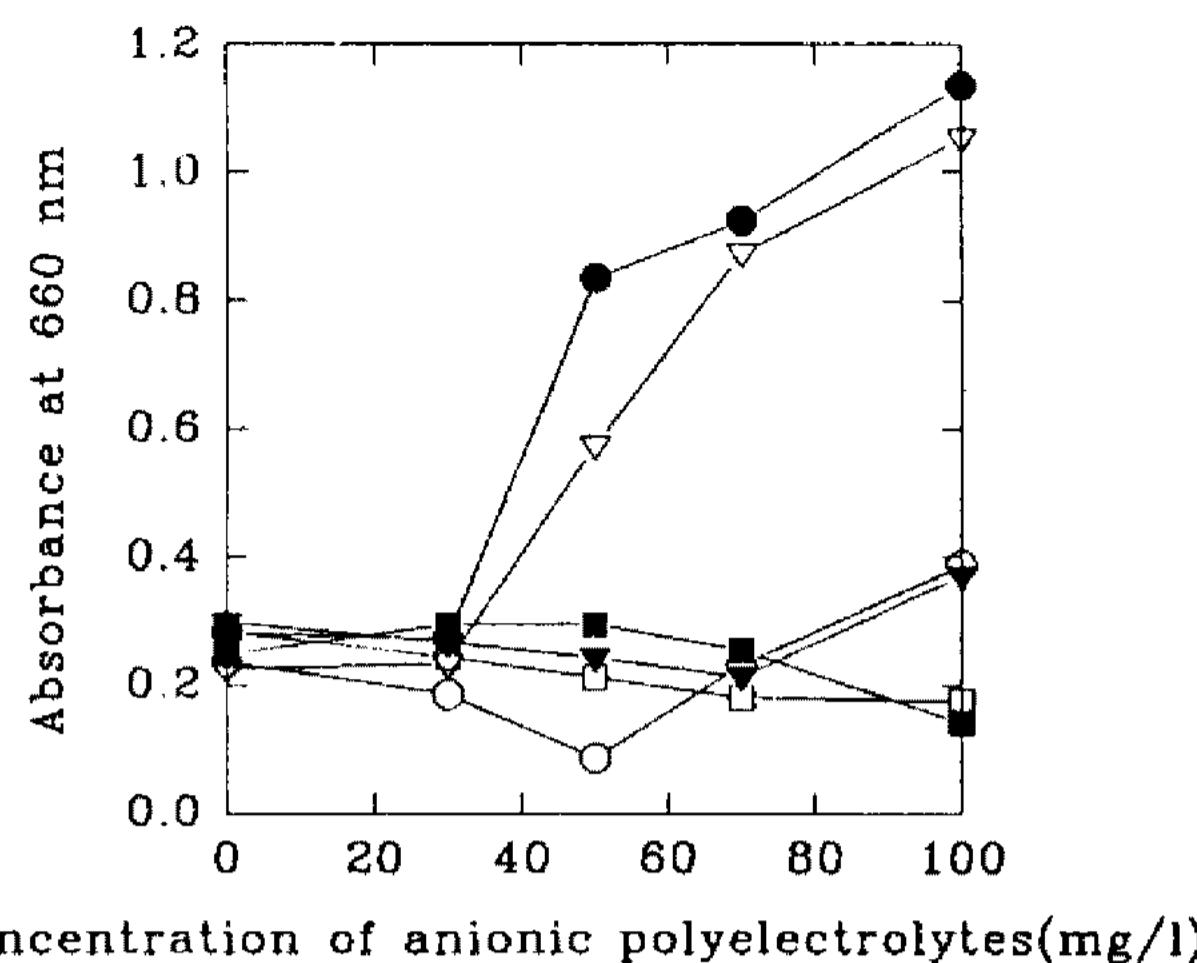


Fig. 2. Combination effect of various anionic polyelectrolytes and chitosan on cell flocculation.
Symbols are Na-alginate (●—●), gum arabic (▼—▼), CMC (△—△), Agar (■—■), Xanthan gum (□—□) and carrageenan (○—○). Anionic polyelectrolytes were added to the soybean curd wastewater (pH 7) treated by PSB at room temperature in presence of 40 mg/l chitosan. Absorbance was measured at 1 hr after addition of the polyelectrolytes.

간, 저속교반 40분을 각각 나타내었다. 고속교반과 저속교반과의 큰 차를 보이지 않은 이 결과들은 chitosan의 응집활성이 주로 coagulation 작용에 기인함을 시사하고 있으나 coagulation 후 flocculation 작용은 최대응집점에 이르는 정치시간의 결정에 중요한 인자임을 알 수 있었다.

Chitosan의 탈아세틸화도와 응집성

Chitosan의 탈아세틸화도가 응집효과에 미치는 영향을 조사하기 위해 탈아세틸화도가 각각 달리 제조한 chitosan 농도를 40 mg/l로 하여 두부공업 원폐수에 대해 응집성을 검토한 결과 탈아세틸화도의 증가에 따라 응집효과가 민감하게 증가하였으나 탈아세틸화도 75% 이상에서는 응집효과의 증가현상이 관찰되지 않았다(Fig. 3).

탈아세틸화도에 따른 chitosan의 응집성이 유의한 상관관계를 나타내지 않으면 탈아세틸화도 65~75%에서는 여과속도가 비례하나 그 이상에서는 여과속도가 무질서한 경향을 보이는 보고(29)에 미루어 본 결과는 광합성세균 처리폐수의 특성에서 기인한 것으로 판단되었다.

원폐수와 광합성세균 처리폐수의 COD 및 MLSS 제거효과

Fig. 4는 두부공업 원폐수의 COD 및 MLSS의 제

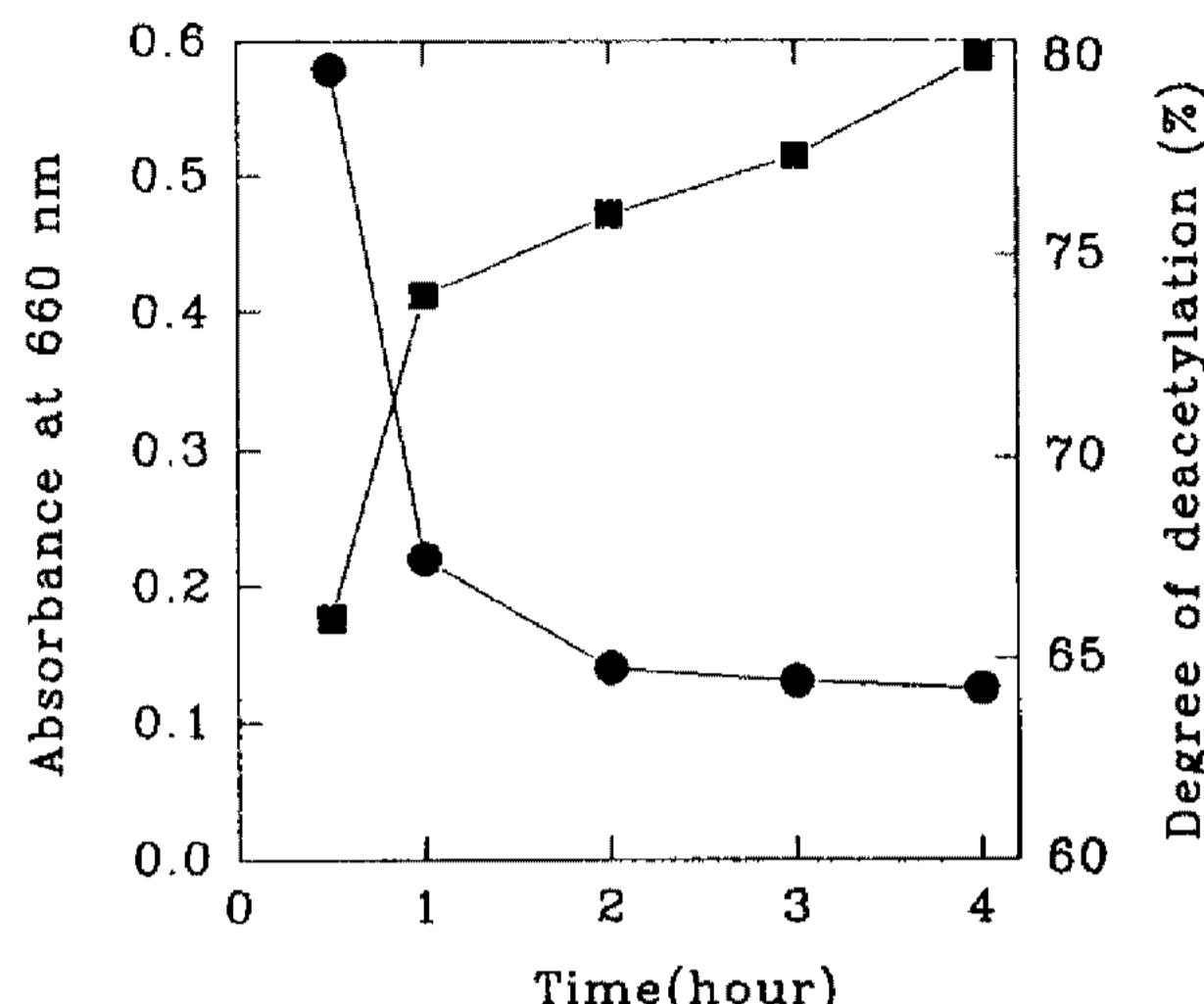


Fig. 3. Effect of time of NaOH treatment on deacetylation degree of chitosan and flocculation activity in soybean curd wastewater.
Deacetylation was carried out by treatment with 50% NaOH at 120°C for various time.
Absorbance (●—●) for flocculation activity was measured at 1 hr after addition of chitosan composed with the various deacetylation degree (■—■).

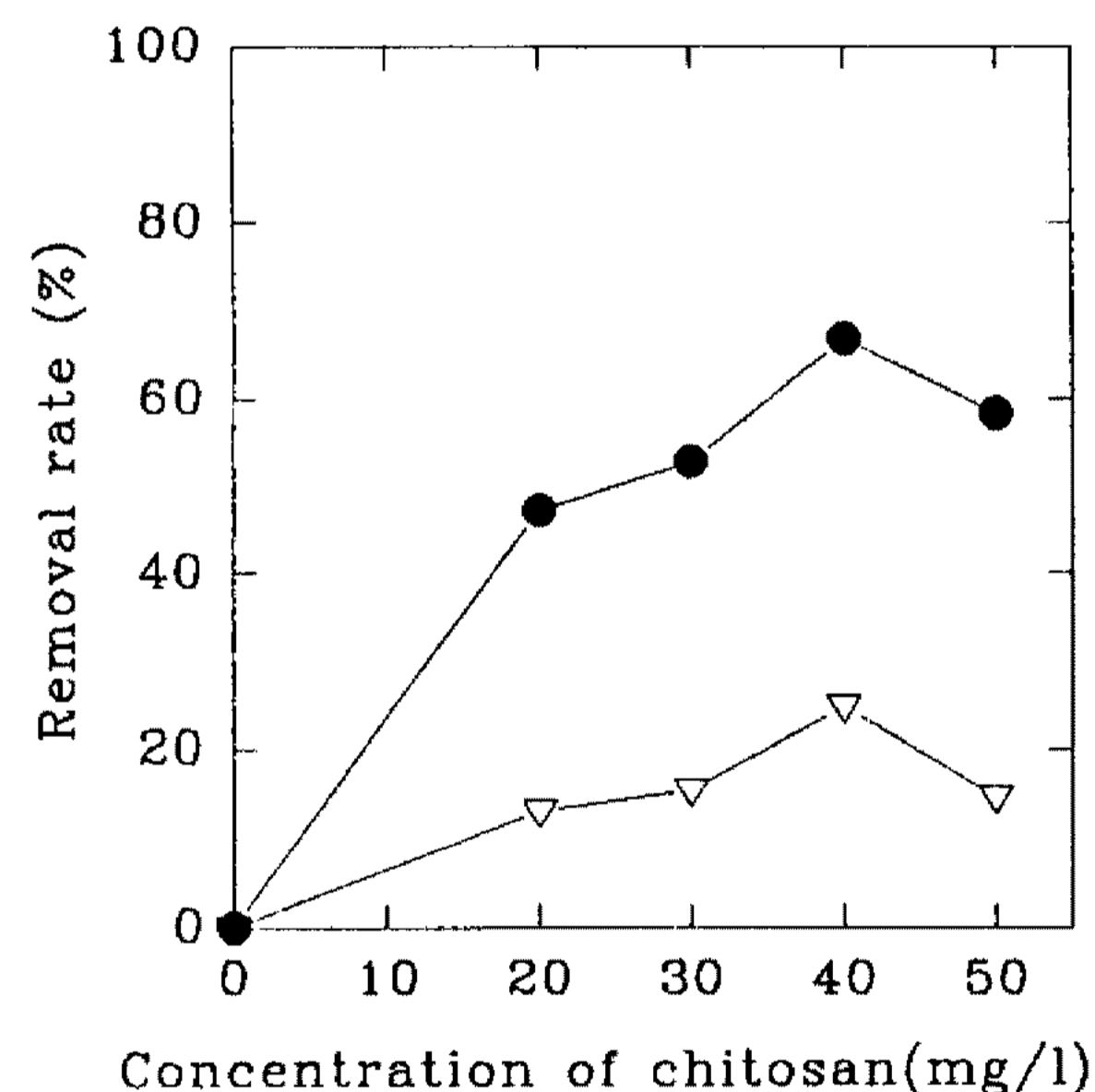


Fig. 4. Removal effect of chitosan on COD and MLSS in raw soybean curd wastewater.
The samples for measurement of COD (△—△) and MLSS (●—●) are taken from supernatant of wastewater after flocculation at pH 7 for 1 hr.

거율에 미치는 chitosan의 영향을 pH 7, 실온에서 농도에 따라 검토한 결과로 40 mg/l의 첨가시 COD와 MLSS는 각각 20%와 62%가 제거되어 가장 높은 응집효과를 나타내었다. MLSS에 비해 낮은 COD 제거율은 원폐수에 유기물이 용해상태로 존재하고 있기 때문으로 해석되었으며 비교적 높은 MLSS 제

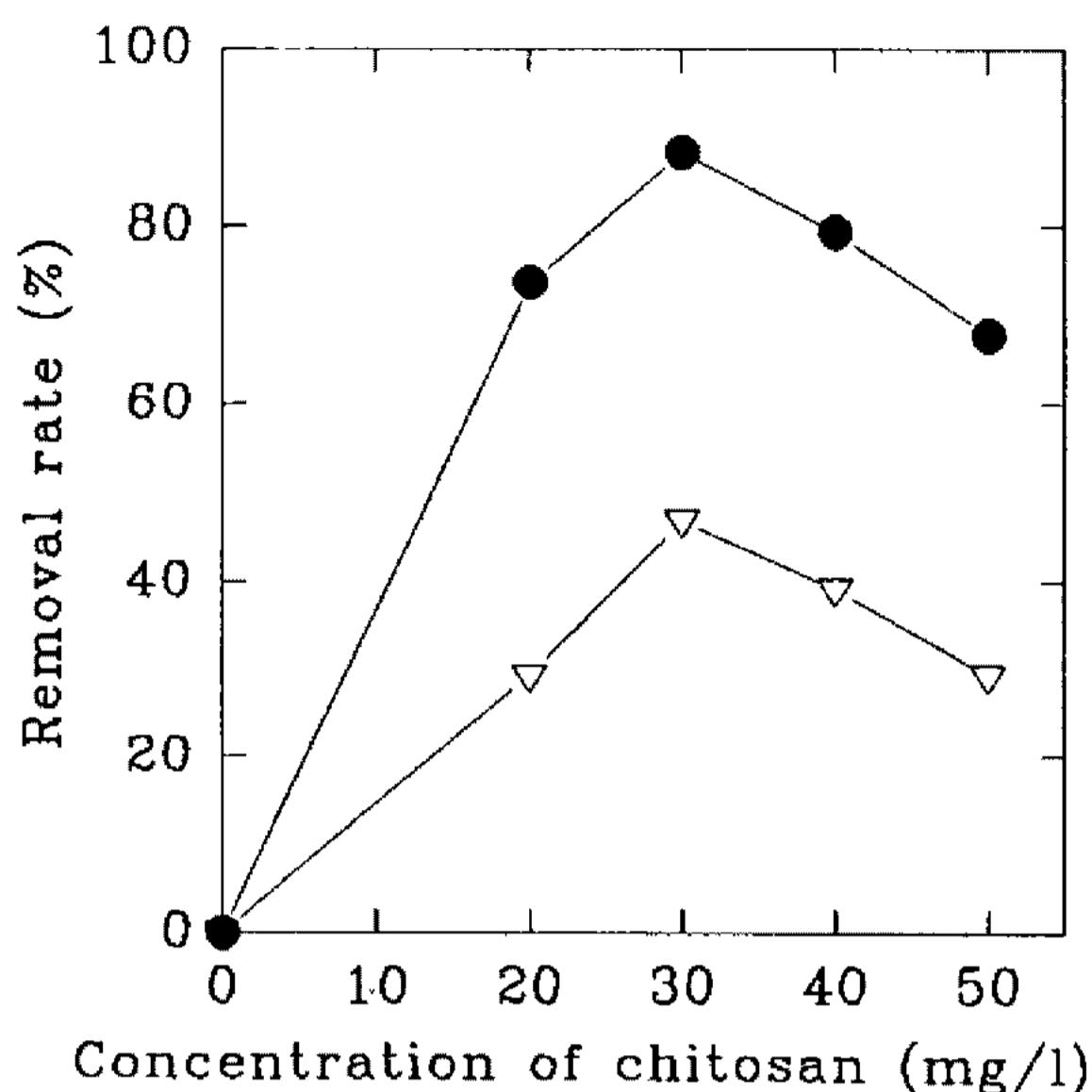


Fig. 5. Removal effect of chitosan on COD and MLSS soybean curd wastewater treated by PSB.

The samples for measurement of COD ($\nabla - \nabla$) and MLSS ($\bullet - \bullet$) are taken from supernatant of wastewater after flocculation at pH 7 for 1 hr.

거울을 보임으로써 원폐수의 전처리용 응집제로서 chitosan의 용도가 개발될 수 있음을 보였다. Bough (15)는 egg breaking 폐수에서 chitosan 150 mg/l와 음이온성 합성고분자인 Betz 10 mg/l를 첨가하여 COD 76%, Suspended solids 72%가 제거됨을 보고한 바 있다.

한편 광합성세균으로 처리한 폐수의 COD 및 MLSS는 30 mg/l 농도의 chitosan 첨가에 의해 각각 42%와 87%가 제거되었다(Fig. 5). 이는 응집제로 침가한 chitosan의 기능이 광합성세균 처리조의 방류수 COD를 약 1/2로 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 본 연구의 목적인 광합성세균체를 사료화 또는 유기질 비료화시킴에 있어 기존의 무기응집제와 합성고분자 응집제의 보조첨가 없이 광합성세균 처리조의 슬럿지를 자원화 할 수 있음을 보여 주었다. 또한 chitosan의 부가적인 기능인 항진균성, 작물의 생장, 분화, 생체방어 등의 생리활성(14, 30)과 광합성세균의 토양개선성이 복합된 유기질 비료성 미생물 토양개선제의 개발 가능성을 제시해 주었다.

요 악

광합성세균에 의한 식품산업폐수처리시 발생되는 sludge의 효율적인 회수와 회수된 균체의 용도개발을 목적으로 생체에 안전하고 다양한 기능성을 보유한 천연 고분자물질을 대상으로 두부공업 폐수처리조

내에서의 균체 응집효과를 검토하였다. 음이온성 고분자전해질인 sodium alginate, carrageenan, xanthan gum, gum arabic, CMC, agar 등은 응집효과가 미미하였지만 양이온성 고분자 물질인 chitosan은 높은 응집효과를 보였으며 carrageenan과 복합처리에 의해 침전속도가 증가하였고 침전된 입자의 크기가 증대됨을 알 수 있었다. Chitosan에 의한 균체의 최대응집조건은 chitosan 농도 40 mg/l, 탈아세틸화도 75% 이상, pH 7, 실온, 정치시간 40분 및 저속교반 등이었으며 이 조건에서 chitosan은 균체응집효과 뿐만 아니라 처리된 폐수에서 MLSS 87%, COD 42%를 제거시키는 부가적인 기능을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학재단의 연구비(91-0204-10) 지원에 의하여 수행된 연구의 일부로 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Kawamura, S. 1991. Effectiveness of natural polyelectrolytes in water treatment. *J. Am. Water Works Association.* **83:** 88.
- Kawamura, S. 1959. Effectiveness of various types of flocculation aids alum flocculation, part 1, 2, and 3. *J. Japan Water Works Association.* **299(6), 302(10), 303(34).**
- Chavasit, V., C. Kienzle-Sterzer, and J.A. Torris. 1988. Formation and characterization of an insoluble polyelectrolyte complex: Chitosan-polyacrylic acid. *Polymer Bulletin.* **19:** 223.
- Tsuji, Y. 凝集分離: 高分子凝集齊と凝集反應(2). *PPM.* **25(2):** 72.
- Kage, H., Y. Matsuno, and K. Higashitani. 1988. Flocculation of kaolin suspension with cationic polymer. *Can. J. Chemical Eng.* **66:** 728.
- 전병준. 1993. 실무자를 위한 용·폐수처리기술. 환경관리인 연합회보. **85:** 40.
- Pörschmann, S., R. Pätz, and W. Zirkler. 1991. Production of microbial exopolymers for application as flocculants in wastewater treatment. *Acta Biotechnol.* **11:** 583.
- Kurane, R., K. Takeda, and T. Suzuki. 1986. Screening for and characteristics of microbial flocculants. *Agric. Biol. Chem.* **50(9):** 2301.
- Bough, W.A. 1975. Reduction of suspended solids in vegetable canning waste effluents by coagulation with chitosan. *J. Food Sci.* **40:** 297.
- Bough, W.A., A.L. Shewfelt, and W.A. Salter. 1975. Use of chitosan for the reduction and reco-

- very of solids in poultry processing waste effluents. *Poultry Sci.* **54**: 992.
11. 津村信藏. 1975. 微生物菌體と處理方法. 日本特開昭51-128474.
 12. 橋本正憲. 1986. キトサンの食品工場における凝集齊としての利用. *Food Chemical.* **11**: 61.
 13. Knorr, D. 1983. Dye binding properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.* **48**: 36.
 14. Sanford, P.A. 1988. Chitosan: Commercial uses and potential applications. In "Proceedings of the 4th international conference on chitin and chitosan". Pp. 51.
 15. Bough, W.A. 1975. Coagulation with chitosan-An aid to recovery of by-products from egg breaking wastes. *Poultry Science* **54**: 1904.
 16. Imeri, A.G. and D. Knorr. 1988. Effects of chitosan on yield and compositional data and apple juice. *J. Food Sci.* **53**(6): 1707.
 17. 相田浩. 1978. ユビキノンの製造方法. 日本特開昭55-68295.
 18. Agerkvist, I., L.B. Eriksson, and S.O. Enfors. 1988. Selective flocculation with chitosan in *E. coli* cell homogenates. In "Proceedings of the 4th international conference on chitin and chitosan". Pp. 543.
 19. Agerkvist, I., L.B. Eriksson, and S.O. Enfors. 1990. Selective flocculation with chitosan in *Escherichia coli* disintegrates: Effects of pH and nuclease treatment. *Enzyme Microb. Technol.* **12**: 584.
 20. Hayashi, H., M. Nakano, and S. Morita. 1982. Comparative studies of protein properties and bacteriochlorophyll contents of bacteriochlorophyll-protein complex from spectrally different types of *Rhodomicromium palustris*. *J. Biochem.* **92**: 1805.
 21. Madigan, M.T., J.C. Cox, and H. Gest. 1982. Photopigments in *R. capsulata* cells grown anaerobically in darkness. *J. Bacteiol.* **150**: 1422.
 22. Sawada, H. and P.L. Rogers. 1977. Photosynthetic bacteria in waste treatment: Pure culture studies with *Rhodopseudomonas capsulatus*. *J. Ferment. Technol.* **55**: 297.
 23. Kobayashi, M., M. Kobayashi, and H. Nakanishi. 1971. Construction of a purification plant for polluted water using photosynthetic bacteria. *J. Ferment. Technol.* **49**(9): 817.
 24. 강성옥. 1993. 두부공업폐수를 이용한 *Rhodospirillum rubrum*의 균체생산. 고려대학교 석사학위 논문.
 25. Cohen-Bazire, G., W.R. Sistron, and R.Y. Stainer. 1957. Kinetic studies of pigment synthesis by non-sulfur purple bacteria. *J. Cell Comp. Physiol.* **49**: 25.
 26. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1992. 18th Ed., American Public Health Association, Inc., New York.
 27. 김한수. 1993. 광합성세균 *Rhodopseudomonas palustris* KK14를 이용한 축산폐수처리에 관한 연구. 고려대학교 석사학위 논문.
 28. Sannan, T., O. Kurita, and Y. Iwakura. 1988. Studies on chitin 7. IR spectroscopic determination of degree of deacetylation. *Polymer* **19**: 458.
 29. 佐藤道淳. 1992. キチン、キトサンの凝集剤としての應用. Pp. 211-235. キチン、キトサンの應用. キチン、キトサン研究會編, 技報堂出版.
 30. 戸倉清一. 1990. キチン、キトサンの免疫賦活能とその抑制. 食品工業 **33**(20): 37.

(Received 12 July 1995)