

다공성 고분자 마이크로겔의 Bovine Serum Albumin 단백질의 흡착평형

김 공 수 · 강 석 호

충북대학교 화학공학부

(1998년 1월 13일 접수, 1998년 2월 17일 채택)

Adsorption Equilibrium of Bovine Serum Albumin Protein on Porous Polymer Microgels

Kong-Soo Kim and Seog-Ho Kang

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheong ju 361-763, Korea

(Received January 13, 1998, Accepted February 17, 1998)

요 약 : 물리·화학적인 특성이 다른 다공성 고분자 마이크로겔에 대한 bovine serum albumin (BSA-protein) 단백질의 흡착평형 특성을 연구하였다. 수용액 속에서 고분자와 단백질사이의 소수성 상호작용에 의하여 폴리부틸메타크릴레이트 (PBMA) 마이크로겔이 폴리비닐피리딘 (PVP)과 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 마이크로겔보다 높은 흡착특성을 나타내었으며, PBMA 마이크로겔이 PVP와 PAN 마이크로겔보다 비가역적으로 흡착평형 특성을 나타내었다. 그러므로 고분자 마이크로겔의 물리적인 특성과 단백질-고분자 마이크로겔 사이의 정전기적 인력보다는 소수성 상호작용이 단백질의 흡착특성에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 또한 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔 모두 Freundlich 흡착 등온식보다는 Langmuir 흡착 등온식에 잘 적용되었다.

Abstract : The adsorption equilibrium properties of bovine serum albumin(BSA-protein) for three kinds of porous microgels with different physical and chemical features were investigated. The adsorption amount of BSA-protein on poly(butyl methacrylate) (PBMA) microgels was higher than those on poly(vinyl pyridine) (PVP) and poly(acrylonitrile) (PAN) microgels due to the hydrophobic interaction between polymer and protein in an aqueous solution. And PBMA microgels had more irreversible adsorption equilibrium properties than PVP and PAN microgels. It implies that hydrophobic interaction plays a more important role in adsorption properties of BAS-protein than physical properties of polymer and electrostatic attraction between protein and polymer microgels. Characteristics of the microgels used in this study followed Langmuir equation better than the Freundlich equation.

1. 서 론

입자의 형태가 구형인 고분자 마이크로겔은 비표면적이 넓기 때문에 효소 고정화제, 촉매 담체 등으로 응용할 때 충분한 반응장소를 제공할 수 있으며, 저점도 특성으로 다루기가 쉽고, 치환기 도입에 의한 기능화가 비교적 용이하기 때문에 물리·화학적인 특성에 따라 여러 분야에 응용되고 있다.

구형의 고분자 마이크로겔 입자가 수 μm 내지 수십 μm 의 입자크기를 갖고 입도 분포가 단분산성이면 전자사진용 토너, 액정 디스플레이 판넬용 캡-조절제, 쿨터카운터의 표준입자 및 화장품의 첨가제 등으로 사용될 것으로 기대된다.

특히, 입자의 형태가 구형이며 크기가 균일하고 입자표면에 다공구조를 갖는 고분자 마이크로겔은 칼럼 충전제[1~4], 단백질의 흡착분리용 담체[5~10], 중금속 및 이온성 물질을 흡착 분리하는 킬레이트수지[11, 12] 등 응용분야가 다양하다.

식품, 의약 및 생물공학 분야에 많이 이용되고 있는 단백질은 고가이므로 공업적인 규모에서 반응액으로부터 회수하여 재사용하지 않으면 경제적인 측면에서 손실이 크다. 고분자 마이크로겔을 효소 및 단백질을 사용하는 생물학적인 분야에 응용하기 위해서는 고분자 마이크로겔과 효소 및 단백질 상호간의 물리·화학적인 특성을 규명하는 것이 필요하다.

Kondo 등[13]은 폴리스티렌, 폴리스티렌/2-히드록시 메타크릴레이트, 폴리스티렌/메타크릴산 및 폴리메틸메타크릴레이트/2-히드록

시 메타크릴레이트 등 여러 고분자 입자들에 대하여 항체의 모델로서 bovine γ -globulin 단백질의 흡착특성을 pH 및 이온강도의 변화에 따라 연구하였다. Kitano 등[14, 15]은 다공성이고 소수성을 나타내는 고분자 마이크로겔을 유리관에 충전시키고 반복주사법으로 충전된 고분자 마이크로겔의 세공크기 및 다공도에 따라서 혈청단백질인 BSA-protein의 확산과정과 흡착특성에 관하여 연구한 결과, 다공성인 고분자 마이크로겔의 세공 속으로 단백질의 확산은 단백질 분자의 크기와 세공크기에 대하여 큰 영향을 받는다고 보고하였다. Yoshida[16, 17]등은 강한 염기로 가교된 키토산과 텍스트란 형태의 이온교환체를 사용하여 단백질 분리제로서의 가능성을 실험하였다. 그러나 단백질에 대한 흡착이 어떤 특성을 갖는 고분자에 영향을 받는가에 대해서는 명확한 메커니즘이 규명되지 않았으며 흡착의 원리에 대하여 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 입자크기가 균일하고 다공성인 폴리부틸메타크릴레이트 (PBMA), 폴리비닐피리딘 (PVP) 및 폴리아크릴로니트릴 (PAN) 고분자 마이크로겔과 소혈청 단백질인 bovine serum albumin과의 흡착평형 특성을 연구하기 위하여 일정한 조건(흡착시간, 용액의 pH, 이온강도 등)하에서 Freundlich 및 Langmuir 흡착등온식을 사용하여 BSA-protein의 농도 변화에 따른 고분자 마이크로겔의 흡착속도상수 및 상관계수를 구하여 표면특성과 화학적인 특성이 다른 세 가지 고분자 마이크로겔의 흡착특성을 비교하였다.

2. 실험

2.1. 시 약

본 연구에 사용한 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔은 이전에 합성된 것을 사용하였다[18, 19]. 증류수는 초순수 제조장치 (Milli-Q Plus, Waters)를 사용하여 2차 정제하여 사용하였다. 단백질은 크기가 약 $40\text{\AA} \times 140\text{\AA}$ 이고, 분자량이 69,000 g/mol 정도인 bovine serum albumin (BSA-protein, Calbiochem, fraction V)을 사용하였으며 완충용액은 2차 증류수로 제조하여 사용하였다.

2.2. BSA-protein의 흡착실험

2.2.1. 흡착실험

표면특성과 화학적인 특성이 다른 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔을 사용하여 BSA-protein의 흡착실험을 하였다. BSA-protein의 stock solution (0.05 wt%, 0.5 mg/ml)을 사용하여 농도별로 BSA-protein 혼합용액을 만든 다음, 278 nm의 파장에서 검광선을 작성하였다. 분말로 된 고분자 마이크로겔을 BSA-protein의 stock solution 속에 1.0 wt% (10 mg/ml)로 균일하게 분산시킨 후, 상온에서 서서히 교반하면서 일정한 조건하에서 3시간 동안 흡착시켰다. 원심분리기 (Supra 22 K)를 사용하여 상온에서 약 30분 동안 원심 분리시켜 상층액을 분리하고 단백질과 효소의 여과에 많이 사용하는 친수성 HATF 여과막 (Triton, cellulose acetate, pore size $0.45\ \mu\text{m}$)으로 여액중에 남아있는 소량의 고분자 마이크로겔을 제거하였다. 여액속에 남아있는 BSA-protein의 농도를 278 nm에서 자외선 분광광도법으로 정량하여 고분자 마이크로겔에 흡착된 BSA-protein의 양을 측정하였다. 이와 같은 실험공정을 Scheme 1에 나타내었으며, BSA-protein의 흡착량은 UV/Vis 분광광도계 (Kontron Uvicon 860)로 측정하여 식 (1)으로 계산하였다.

$$Q_{ad} = \frac{(C_i - C_{eq})V_{sol}}{W_p} \quad (1)$$

Q_{ad} : 흡착된 BSA-protein의 양 (mg/g-particles)

C_i : 용액 속의 BSA-protein의 초기농도 (mg/ml)

C_{eq} : 흡착후 용액 속에 남아있는 BSA-protein의 농도 (mg/ml)

V_{sol} : 용액의 부피 (ml)

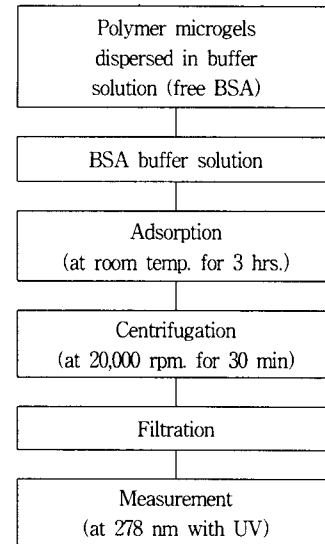
W_p : 흡착제 (마이크로겔)의 무게 (mg)

2.2.2. BSA-protein 농도의 영향

BSA-protein의 등전점인 pH 5에서 BSA-protein의 초기농도의 영향을 고찰하기 위하여 BSA-protein의 초기농도를 0.5, 1.0 및 1.5 mg/ml로 일정하게 하고 30~600분까지 변화시키면서 PBMA 마이크로겔의 흡착량을 측정하였다. 또한 BSA-protein 용액의 농도변화에 따른 흡착특성을 측정하기 위하여 pH 5 및 9에서 용액의 이온강도를 0.01 mol/l (NaCl)로 하고 BSA-protein의 농도를 0.0625, 0.125, 0.250, 0.500, 1.00 및 1.50 mg/ml로 변화시키면서 흡착량을 측정하였다.

2.2.3. 흡착속도식

BSA-protein 농도의 변화에 대한 흡착량을 측정하고 Freundlich 및 Langmuir 흡착등온식을 사용하여 흡착량과 농도에 따른 흡착속도상수 및 상관계수를 구하고 흡착등온선을 비교하였다.



Scheme 1. Experimental procedure of BSA-protein adsorption and desorption.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고분자 마이크로겔의 특성

다공성 구조를 갖는 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔은 seed 중합방법으로 제조되었다. 이전에 보고된 논문에서 seed의 양, 희석제의 양, 가교제의 농도 및 희석제의 종류 등과 같은 중합조건에 따른 고분자 마이크로겔의 비표면적, 세공크기, 세공부피 및 다공도 등의 물리적인 특성치를 상세하게 보고하였다[18, 19]. 그림 1은 실험에 사용한 고분자 마이크로겔들의 전자현미경 사진을 나타낸 것인데 그림에서 보는 바와 같이 입자의 형태가 구형이고 입자의 표면이 다공구조를 갖는 것을 알 수 있다. 또한 PAN 마이크로겔이 PBMA와 PVP 마이크로겔보다는 입자의 크기가 더 크고 입자의 표면형태도 잘 발달된 것을 알 수 있다.

3.2. BSA-protein 흡착특성

3.2.1. BSA-protein 농도의 영향

BSA-protein의 등전점인 pH 5에서 BSA-protein의 용액 속에서의 평형관계를 고찰하기 위하여 BSA-protein의 초기농도를 0.5, 1.0 및 1.5 mg/ml로 일정하게 하고 30~600분까지 변화시키면서 PBMA 마이크로겔에 대한 BSA-protein의 초기농도의 영향에 관한 결과를 그림 2에 나타내었다. 실험결과 각각의 초기농도에서 각 시간마다 흡착된 BSA-protein의 농도가 거의 일정하기 때문에 BSA-protein의 초기농도에는 거의 영향을 받지 않는다고 생각된다. 또한 Yoshida 등[16, 17]은 강한 염기성을 나타내는 텍스트란 형태의 이온교환수지인 QAE Sephadex A-50 (Pharmacia Fine Chemicals)을 흡착제로 사용하고 BSA-protein 용액의 초기농도를 각각 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 mg/ml로 변화시키면서 실험하고, 또한 키토산을 강한 염기로 가교시킨 Chitopearl (Fuji Spinning Co., Shizuka, Japan)을 흡착제로 사용하고 BSA-protein 용액의 초기농도를 각각 0.5 및 1.0 mg/ml로 변화시키면서 실험한 결과 BSA-protein 농도의 변화에 따른 흡착량의 평형등온선이 BSA-protein의 초기농도에 영향을 받지 않는다고 보고하였다.

BSA-protein의 농도를 0.0625~1.50 mg/ml로 변화시키면서 실험하고, pH 5 및 9에서 BSA-protein 농도의 변화에 따른 고분자

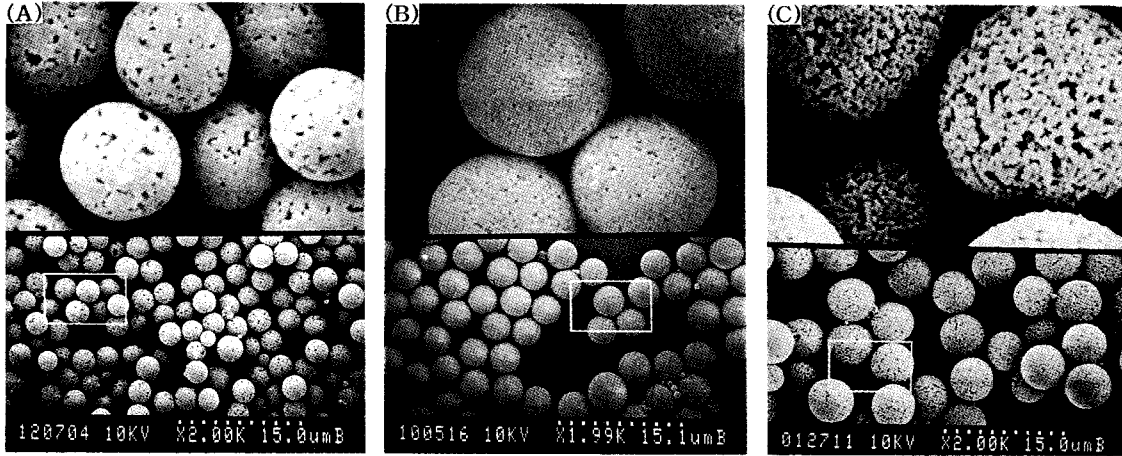


Fig. 1. Scanning electron micrographs of polymer microgels: (A) PBMA; (B) PVP; (C) PAN.

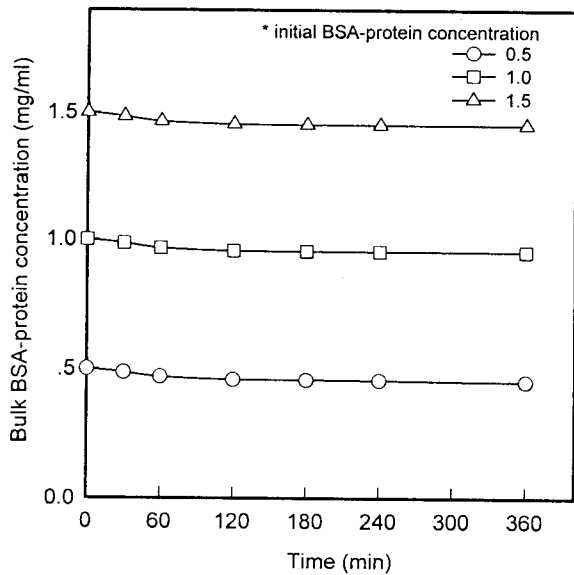


Fig. 2. Effect of initial concentration of BSA-protein for PBMA microgel at pH 5.

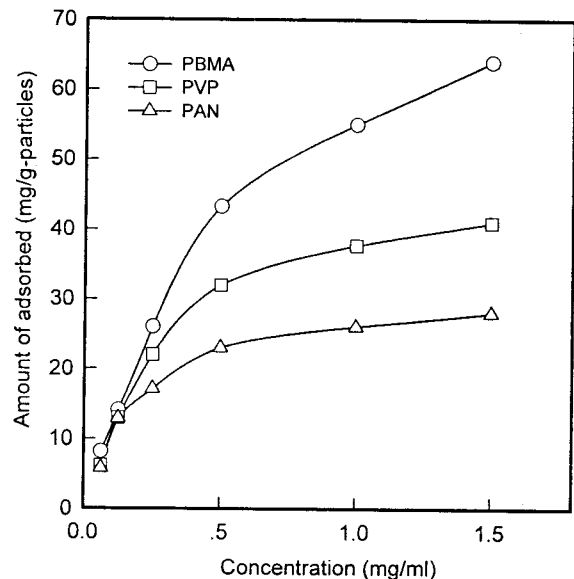


Fig. 3. Equilibrium isotherm vs. BSA-protein concentration on polymer microgels at pH 5.

마이크로겔의 흡착등은 특성을 그림 3과 4에 나타내었다. 고분자 마이크로겔의 표면특성이 소수성인 PBMA 마이크로겔은 pH 5에서 BSA-protein 용액의 농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 단백질의 등전점에서 흡착이 이루어질 때 다공성인 소수성 흡착제의 입자표면 및 세공벽과 단백질 사이의 강한 인력에 의한 소수성 상호작용과 수소결합에 의한 것으로 생각된다[20]. 또한 고분자 마이크로겔과 흡착을 이루는데 있어서 BSA-protein의 아미노기와 산성기 등 수용액 속에서 전하를 띠는 친수성기들에 의한 정전기적 인력보다는 BSA-protein내의 소수성 특성을 나타내는 부분들과의 분자간의 인력의 세기가 더 크게 작용하기 때문에 고분자 물질과 단백질 사이의 소수성 상호작용에 의한 흡착이 일어나기 쉽다고 생각됩니다. 그리고 pH 9에서는 BAS-protein의 표면특성이 음의 전하를 띠기 때문에 pH 5에 비하여 흡착량이 약간 감소하지만 BSA-protein 용액의 농도가 0.5 mg/ml까지는 흡착량이 빠르게 증가하다가 그 이상의 농도에서는 완만하게 증가하는 경향을 보여 주었다.

고분자 마이크로겔의 특성이 구조적으로 소수/친수성의 양친매성을 나타내는 약염기성의 PVP 마이크로겔은 pH 5에서 BAS-protein 용액의 농도가 0.5 mg/ml까지는 흡착량이 증가하다가 그 이상의 농도에서는 흡착량이 완만히 증가하는 경향을 나타내었으며, 흡착평형은 약 37.0 mg/g-particles에서 이루어졌다. 또한 pH 9에서는 BAS-protein 용액의 농도가 0.5 mg/ml 이상에서는 거의 흡착량이 증가하지 않았으며 약 33.0 mg/g-particles에서 흡착평형을 나타내었다. PAN 마이크로겔은 pH 5에서 BSA-protein 용액의 초기농도에서 흡착량이 약간 증가하다가 0.5 mg/ml 이상의 농도에서는 더 이상 흡착량이 증가하지 않고 약 23.0 mg/g-particles에서 흡착평형을 나타내었다. 그리고 pH 9에서는 약 12.0 mg/g-particles 정도의 낮은 흡착특성을 나타내었다. 이러한 결과는 PAN 마이크로겔이 친수성을 나타내고 BSA-protein은 소수성을 나타내므로 이들 분자간의 상호작용에 의한 인력이 약하기 때문인 것으로 생각된다.

3.2.2. 흡착속도식

흡착은 물리흡착 및 화학흡착으로 구분되는데, 중요한 흡착등은

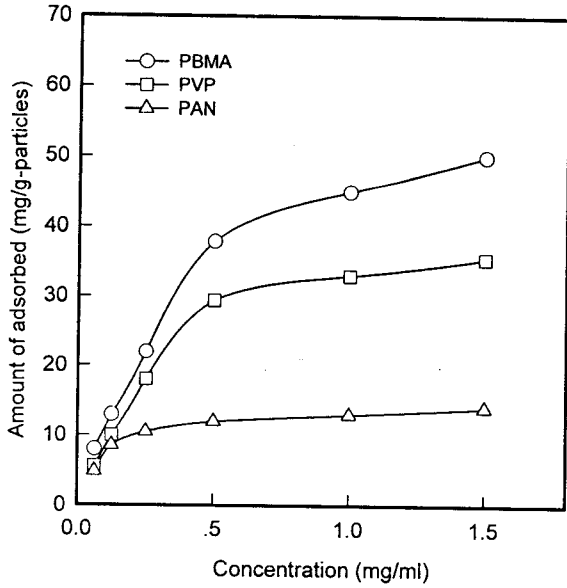


Fig. 4. Equilibrium isotherm vs. BSA-protein concentration on polymer microgels at pH 9.

식으로 Freundlich, Langmuir 및 BET식 등이 많이 사용되고 있다. Freundlich 및 Langmuir식은 기체 및 용액 중에 녹아 있는 흡착질이 고체표면에 단분자층을 형성하며 물리·화학적인 흡착을 형성할 때 주로 사용하고, BET식은 기체가 고체표면에 다분자층을 형성하며 물리흡착을 형성할 때 많이 응용된다. 흡착제에 흡착질이 흡착될 때 물리흡착을 일으키는 driving force는 반 데르 발스 힘이며 물리흡착 평형은 화학흡착에 비하여 빠르게 이루어진다. 화학흡착에서는 흡착질과 흡착제 사이에 화학결합(보통 공유결합)이 형성되며 흡착에너지는 물리흡착에 비하여 매우 크다. 일반적으로 활성화에너지가 필요한 경우 낮은 온도에서는 거의 화학흡착이 일어나지 않는다. 그러나 물리흡착과 화학흡착을 구별하는 방법은 화학흡착에서의 엔탈피 변화가 물리흡착에서의 엔탈피 변화보다 약 40~200 kJ/mol이 더 크다는 것 이외에 명확한 구별 방법이 없다. 흡착이 일어나는 정도는 흡착되는 흡착질의 특성 및 흡착제의 크기와 특성 등 상호간의 물리·화학적 특성에 따라 다르며, 또한 농도, 압력 및 온도에 따라서는 영향을 받는다. 일반적으로 흡착되는 정도는 다음 식 (3)과 같이 흡착질로 덮인 흡착제 표면의 분율(θ)로써 표현한다.

$$\theta = \frac{\text{흡착된 자리의 수}}{\text{흡착이 가능한 자리의 수}} \quad (3)$$

Freundlich는 흡착제에 흡착되는 흡착질의 양과 용액의 농도 사이의 관계를 다음 식 (4)으로 나타내었다.

$$q_{ad} = kC^{1/n} \quad (4)$$

q_{ad} : 흡착제에 흡착된 BSA-protein의 양 (mg/g-particles)

C : 용액의 농도 (mg/ml)

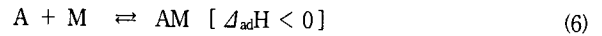
k, n : Freundlich 상수

흡착제에 흡착된 질량을 농도의 함수로 측정하여 대수를 취한 $\ln q_{ad}$ 를 $\ln C$ 에 대하여 나타내면 다음 식 (5)으로 나타낼 수 있고 흡착등온선의 기울기 $1/n$ 과 절편 $\ln k$ 로부터 상수 n 과 k 를 구할 수 있다. Freundlich 흡착등온식은 흡착제의 불균일한 위치에서

불균일한 표면에 흡착이 일어나는 경우에 잘 적용되나, 흡착질의 농도가 너무 높을 때는 잘 적용되지 않는다는 단점이 있다.

$$\ln q_{ad} = \frac{1}{n} \ln C + \ln k \quad (5)$$

Langmuir 흡착등온식은 일반적으로 다음과 같은 가정 하에 식 (6)으로 나타낼 수 있다[21]. (1) 흡착이 이루어질 때 흡착질이 흡착제의 표면에 단분자층을 형성하는 경우에 잘 적용된다. (2) 흡착이 일어날 때 흡착제 분자에 대하여 흡착위치가 정해지고 흡착위치와 흡착제 분자 사이에 상호인력이 존재한다. 그러므로 모든 흡착위치가 동등하고 또 이 자리에 흡착될 분자는 흡착제 표면의 다른 자리가 이미 흡착이 이루어졌는지 흡착이 이루어지지 않아서 비어 있는지 관계없이 흡착제의 다른 위치에 전혀 영향을 받지 않는다. (3) 흡착열은 흡착된 흡착질의 양에 무관하다. 따라서 흡착이 이루어지고 나면 식 (6)과 같이 흡착속도와 탈착속도가 같아지는 동적평형을 이루게 된다.



A : 흡착질

M : 흡착제 표면의 빈자리

AM : 흡착된 A분자 또는 흡착제 표면에 점유된 자릿수

$\Delta_{ad}H$: 흡착엔탈피

흡착제 표면 위의 전체 자릿수를 N 이라고 하면 흡착질이 채워지지 않은 빈 자릿수는 $N(1-\theta)$ 으로 나타낼 수 있고, 흡착이 일어날 때 흡착제 표면분율의 변화속도(θ_v)는 다음 식 (7)과 같이 흡착질의 압력(p)과 빈 자릿수에 비례한다.

$$\theta_v = k_a p N (1 - \theta) \quad k_a : \text{흡착속도 상수} \quad (7)$$

또한 탈착이 일어날 때 탈착에 기인하는 흡착제 표면분율의 변화속도는 다음 식 (8)과 같이 흡착중의 수($N\theta$), 즉 흡착제의 전체 자릿수와 표면의 분율에 비례하게 된다.

$$\theta_v = k_d N \theta \quad k_d : \text{탈착속도 상수} \quad (8)$$

동적평형이 이루어 질 때 식 (7) 및 (8)의 속도가 같아지므로 표면분율에 대하여 나타내면 다음 식 (9)과 같이 Langmuir 흡착등온식을 얻을 수 있다.

$$\theta = \frac{K_{eq} p}{1 + K_{eq} p} \quad [K_{eq} = \frac{k_a}{k_d}] \quad (9)$$

K_{eq} : Langmuir 평형상수 (ml/mg)

용액 속에 녹아 있는 물질의 흡착을 다룰 때는 다음 식 (10)에 나타낸 것처럼 식 (9)에서 기체의 압력(p) 대신에 용매에 녹아있는 흡착질의 농도(C)로 나타낼 수 있으며 흡착된 흡착질의 양은 어떤 특정 흡착제에서 흡착제 표면의 덮임율에 비례하게 된다.

$$q_{ad} = \frac{K_{eq} b C}{1 + K_{eq} C} \quad [q_{ad} = b \theta] \quad (10)$$

q_{ad} : 흡착제에 흡착된 BSA-protein의 양 (mg/g-particles)

C : 용액의 농도 (mg/ml)

b : BSA-protein의 최대흡착량 (mg/g-particles)

흡착량과 농도의 식으로 표현한 식 (10)을 변형시켜서 다음 식 (11)과 같이 농도의 식으로 표현할 수 있고, 직선의 기울기 b 와 절

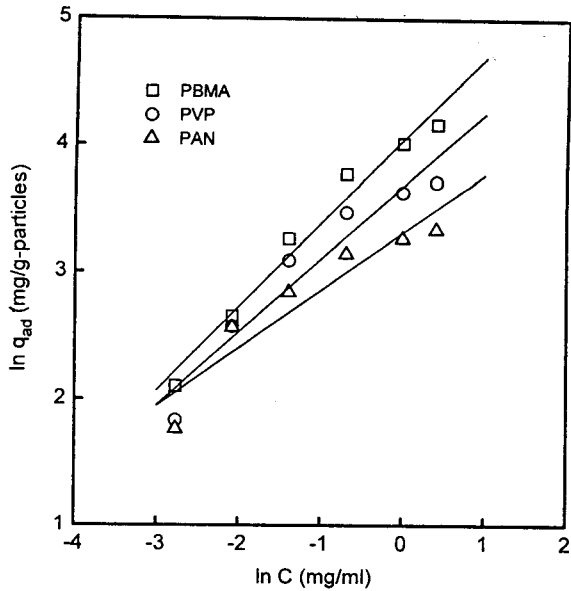


Fig. 5. Freundlich plots of equilibrium data for adsorption of BSA-protein on polymer microgels at pH 5.

Table 1. Experimental Freundlich Coefficients

pH	Microgels	$k(\times 10^{-1})$	n	R^2
5.0	PBMA	6.01	1.52	0.987
	PVP	7.39	1.74	0.963
	PAN	11.8	2.19	0.942
9.0	PBMA	7.56	1.68	0.983
	PVP	5.72	1.69	0.969
	PAN	17.2	3.32	0.928

a) correlation coefficient

Table 2. Experimental Langmuir Coefficients

pH	Microgels	$K_{eq}(\times 10^{-3})$	b	R^2
5.0	PBMA	1.60	90.7	0.997
	PVP	2.69	51.6	0.996
	PAN	4.44	32.2	0.998
9.0	PBMA	2.18	65.6	0.996
	PVP	2.56	45.4	0.994
	PAN	8.71	14.9	0.999

a) correlation coefficient

편 $-1/K_{eq}$ 로부터 상수 C와 K_{eq} 를 구할 수 있다.

$$C = -\frac{1}{K_{eq}} + b \left(\frac{C}{q_{ad}} \right) \quad (11)$$

Freundlich 및 Langmuir 흡착등온식을 응용한 식 (5) 및 식 (11)을 사용하여 pH 5 및 9에서 BSA-protein 농도의 변화에 따른 흡착량과의 관계를 그림 5~8에 나타내었고, 상수 k, n, K_{eq} , b 및 상관계수 R을 Table 1과 2에 나타내었다. 수용액 속에서 BSA-protein의 농도 변화에 따른 고분자 마이크로겔의 흡착특성을 실험한 결과, PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔 모두 Freundlich 흡착

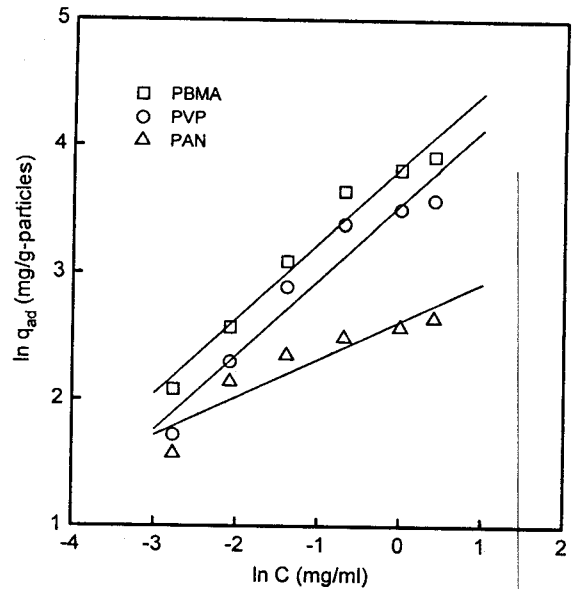


Fig. 6. Freundlich plots of equilibrium data for adsorption of BSA-protein on polymer microgels at pH 9.

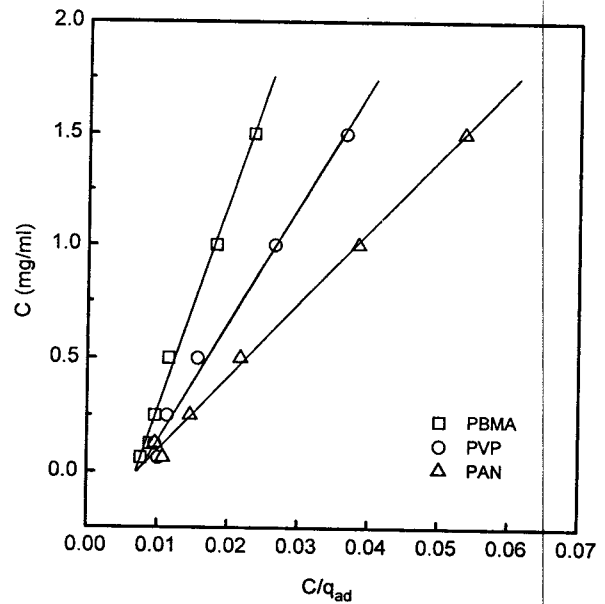


Fig. 7. Langmuir plots of equilibrium data for adsorption of BSA-protein on polymer microgels at pH 5.

등온식보다는 Langmuir 흡착등온식에 잘 적용되었다. 이러한 결과로 볼 때 BSA-protein이 고분자 마이크로겔의 표면에 흡착될 때, BSA-protein과 고분자 마이크로겔 사이의 분자간 인력 및 약한 정전기적 효과에 의하여 흡착제의 표면에 먼저 흡착된 흡착질 위에 계속하여 BSA-protein이 흡착되기보다는 흡착제의 균일한 위치에서 균일하게 흡착이 이루어지는 것으로 판단된다.

또한 상관계수 R 값의 결과에서도 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔이 Langmuir 흡착등온식에 매우 잘 적용되는 것으로 나타났으며, pH 5 및 9에서 Freundlich 흡착등온식의 경우 PBMA 마이크로겔의 R 값이 각각 0.987 및 0.983으로 PVP 및 PAN 마이크로겔의 R 값보다 큰 것으로 보아 PBMA 마이크로겔이 상대적으로 Freundlich 흡착등온식에 잘 적용되는 것으로 나타났다.

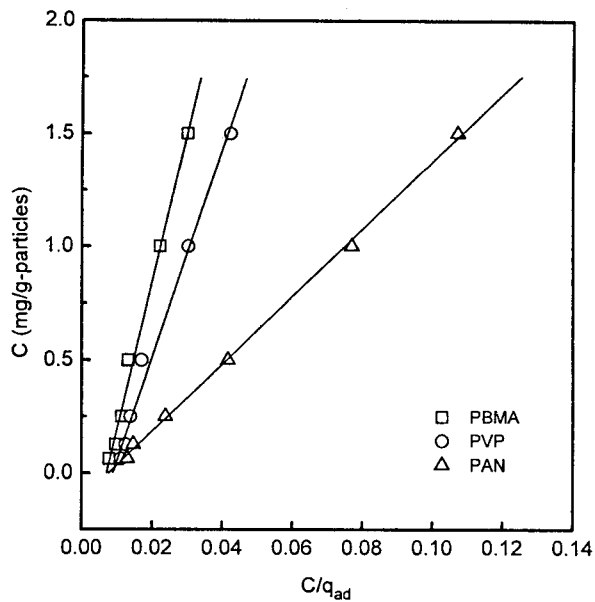


Fig. 8. Langmuir plots of equilibrium data for adsorption of BSA-protein on polymer microgels at pH 9.

이러한 결과로부터 PBMA 마이크로겔의 표면에서 흡착이 형성될 때 BSA-protein과 PBMA 마이크로겔 입자들 사이에 소수성 상호작용이 크게 작용하여 PVP 및 PAN 마이크로겔에 비하여 상대적으로 표면흡착이 비가역적으로 이루어진다는 것을 알 수 있다. 또한 Table 2의 b값의 결과로 보아 용액의 농도가 0.50 mg/ml일 때 pH 5에서 마이크로겔의 최대 흡착량은 PBMA 마이크로겔이 90.7 mg/g-particle, PVP 마이크로겔이 51.6 mg/g-particles, PAN 마이크로겔이 32.1 mg/g-particles을 나타냄을 알 수 있으며, pH 9에서 최대 흡착량은 PBMA 마이크로겔이 65.6 mg/g-particle, PVP 마이크로겔이 45.4 mg/g-particles, PAN 마이크로겔이 14.9 mg/g-particles을 나타냄을 알 수 있다.

4. 결 론

입자의 형태가 균일하고 다공구조를 갖으며 물리·화학적 특성이 다른 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔을 사용하여 BSA-protein의 흡착평형 특성을 실험한 결과는 다음과 같다.

1) pH의 변화에 따라 BSA-protein의 흡착특성을 실험한 결과 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔 모두 BSA-protein의 등전점에서 최대 흡착 등온특성을 나타내었으며, pH 5에서 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔의 최대 흡착량은 각각 90.7, 51.6 및 32.1 mg/g-particles이었다.

2) BSA-protein과 고분자 마이크로겔 입자들 사이의 흡착특성은 상호간의 정전기적 인력보다는 소수성특성에 따른 상호작용이 중

요한 역할을 하고 있음을 알 수 있으며, PBMA 마이크로겔이 PVP 및 PAN 마이크로겔보다 비가역적으로 흡착평형을 형성한다고 생각된다.

3) BSA-protein의 농도 변화에 따른 흡착특성을 흡착등온식에 적용한 결과 PBMA, PVP 및 PAN 마이크로겔 모두 Freundlich 흡착등온식보다는 Langmuir 흡착등온식에 잘 적용되었다.

참 고 문 헌

1. K. Ogino and H. Sato, 日本高分子論文集, **46**, 667(1989).
2. L. I. Kulin, T. Ellingsen, and J. Ugelstad, *J. Chromatogr.*, **514**, 1(1990).
3. T. Ellingsen, O. Aune, J. Ugelstad, and S. Hagen *J. Chromatogr.*, **535**, 147(1990).
4. C. M. Cheng, J. W. Vanderhoff, and M.S. El-Asser, *J. Polym. Sci.*, **30**, 245(1992).
5. S. H. Gehrke, G. P. Andrews, and E. L. Cussler, *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 2153(1986).
6. H. Kawaguchi, F. Hoshinon, and Y. Ohtsuka, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 109(1986).
7. R. F. S. Freitas and E. L. Cussler, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 97(1987).
8. M. Okubo, *Polymer International*, **30**, 469(1993).
9. T. G. Park and A. S. Hoffman, *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 21(1990).
10. T. G. Park and A. S. Hoffman, *Biotech. Bioeng.*, **35**, 152(1990).
11. H. Egawa, M. Nakayama, T. Nonaka, and K. Uemura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1557(1987).
12. K. S. Kim, S. H. Kang, M. H. Park, and S. H. Lee, *J. Korean Ind. and Eng. Chem(Korea)*, **5**, 1009(1994).
13. A. Kondo, S. Oku, and K. Higashitani, *Biotech. Bioeng.*, **37**, 537(1991).
14. H. Kitano and K. Nakamura, *Biotech. Bioeng.*, **31**, 547(1988).
15. H. Kitano and K. Nakamura, *Biotech. Bioeng.*, **37**, 608(1991).
16. H. Yoshida and H. Nishihara, *Biotech. Bioeng.*, **41**, 280(1993).
17. H. Yoshida and H. Nishihara, *Biotech. Bioeng.*, **43**, 1087(1994).
18. K. S. Kim, S. H. Kang, and J. S. Shin, *J. Ind. and Eng. Chem(Korea)*, **2**, 45(1996).
19. K. S. Kim, S. H. Kang, and Y. S. Kim, *J. Korean Ind. and Eng. Chem(Korea)*, **4**, 777(1996).
20. M. M. Dubinin and V. A. Astakov, *Adv. Chem.*, **102**, 69(1971).
21. D. Myers, "Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications", Chap. 7, pp. 111-138, VCH Publishers, Inc., New York, (1991).