

망상 폴리우레탄 품의 물성 및 표면처리를 통한 미생물 고정화 특성의 향상

김 시 육 · ¹장 영 미 · ¹명 성 운 · † ¹최 호 석

조선대학교 공과대학 환경공학부, ¹충남대학교 공과대학 화학공학과

(접수 : 2003. 7. 24. 게재승인 : 2003. 10. 26.)

Physical Properties of Reticulated Polyurethane Foams and the Enhancement of Microbial Adhesion through their Surface Treatments

Si-Wook Kim†, Young-Mi Jang¹, Sung-Woon Myung¹, Ho-Suk Choi^{1†}

Dept. Environmental Engineering, Chosun University, 375 Seosuk-Dong, Dong-Gu, Gwangju, 501-759, Korea

¹Dept. Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, 305-764, Korea

(Received : 2003. 7. 24. Accepted : 2003. 10. 26.)

We first investigated basic characteristics of reticulated polyurethane (PU) foams as microbial carriers. In general, the specific surface area of PU foams increases with respect to decreasing pore sizes. However, the number of microbes adhered on the unit surface of reticulated PU foams decreases with respect to decreasing pore sizes. Thus, as a result of totally considering all effects such as apparent density, hydrolysis rate, and adhesion, we can know that PU foams with 45 PPI is the most appropriate microbial carrier. In this study, we can also investigate the effect of various physico-chemical surface treatments on the adhesion of microbes on the surface of PU foams. We used a chitosan treatment, a PEI (Polyethylene Imine) treatment, a xanthane treatment and a plasma treatment. As a result of comparing all surface treatments, the plasma surface treatment was the best.

Key Words : Microbial, polyurethane, biocarriers, surface treatment, plasma

서 론

최근 많은 공정들이 환경문제에 제약을 받게 되면서 미생물을 이용한 공정들에 관심이 증가되고 있다. 미생물을 이용한 폐수 처리 공정에 있어서, 생물막 법은 충분한 산소 및 반응성 기체들의 공급 하에서 미생물을 적정 수준으로 계속 유지하기 위해서 미생물을 담체에 부착 성장시켜야 하며, 이를 통한 미생물 반응효율을 극대화시키기 위한 최적의 담체를 선정하는 것이 필수적이다. 따라서 고 효율 생물반응을 위하여 미생물의 고정화 기술이 매우 중요하여 많은 고정화 방법들이 소형화(compact), 고 효율화, 저 비용화 측면에서의 연구 개발에 관심이 집중되고 있다. 더 나아가 미생물의 고정화를 위해 새로운 담체를 제조하거나 플라스틱 담체의 표면을 개질 하여 부착 효율을 향상시킬 수 있는 방안들이 모색되고 있다. 그러한 담체들 중 합성 고분자계 담체인 폴리우레탄(I)은 화학적, 기

계적으로 매우 안정하고(2) 값이 저렴하며, 가공이 용이하여 다양한 공극 구조를 갖는 담체로 쉽게 성형할 수 있으므로 이를 미생물 고정화 담체로 사용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 고분자계 담체의 표면은 소수성의 성질을 가지기 때문에, 자연적으로 부착하려는 미생물의 성질을 이용하여 미생물을 고정화시키는 경우, 담체의 표면에 수개월이 걸려서야 생물막이 형성된다는 문제점이 있다(3-4). 또한 폴리우레탄 담체의 경우에 다양한 기공을 갖고 있는 ether 계와 ester 계가 있으며, ester 계의 경우에는 가수분해가 발생하여 유실률을 고려해야 하며, 따라서 수처리 용 소재로는 ether 계가 더욱 적합하고, 유실률이 있는 것이 좋을 경우에는 ester 계가 더욱 적합하리라 사료된다. 그 외에도 미생물 고정화 담체로 사용되어 미생물의 생물학적 반응을 촉진하는 여제로 사용될 경우에는 폴리우레탄의 기공 구조뿐만 아니라 물에 의한 담체의 가수분해도 고려하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

따라서 본 연구는 폴리우레탄 담체에 PPI (pores per inch)별로 특정한 미생물을 접착시킴으로써 미생물에 대한 담체의 고정화 특성을 알아보기 하였다. 연구에 사용된 폴리우레탄 담체는 기공 구조의 측면에서 ester 계 폴리우레탄의 경우 10~80 PPI로 넓은 반면에 ether 계 폴리우레탄의 경우에는 25~60

† Corresponding Author : Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

Tel : +82-42-821-5689, Fax : +82-42-822-8995

E-mail : hchoi@cnu.ac.kr

PPI정도로 상대적으로 좁은 선택범위를 갖고 있다.

본 연구에서는 기후변화 원인 물질로 알려진 메탄을 메탄으로 전환시킬 때, 미생물의 활성을 극대화하면서 최대의 반응수율을 올릴 수 있도록 미생물의 고정화에 적합한 소재의 개발을 목적으로 하고 있다. 본 연구의 전반부에서는 담체의 비표면적, 공극률과 같은 기본적인 물성들을 조사하였고, 후반부에서는 물리화학적 표면처리 방법을 이용하여 담체를 표면처리 해 줌으로써 담체에 대한 미생물의 고정화율을 향상시키는 연구(5)를 수행하였다. 이전의 연구 결과 설포기의 도입은 미생물 고정화율의 향상에 직접적으로 기여함(6)을 알 수 있었다. 그러나 전체 처리공정을 고려할 때, 미생물 고정화 담체 자체의 표면 특성의 향상도 중요하지만 처리공정에서 처리기체의 원활한 물질전달을 위해서는 담체자체의 통기성과 접촉계면의 증대 등과 같은 담체의 구조의 향상이 또한 함께 고려되어야 한다(7-9). 따라서 본 연구에서는 공업적으로 대량생산이 가능한 열린 포아구조(통기성이 좋고 균일한 포아구조)를 갖고 있는 망상 폴리우레탄 폼의 표면에(10) 미생물을 고정하기 위한 시도를 하였다. 그 첫 번째 단계로써 폴리우레탄 자체의 물성과 미생물 고정화 능을 조사하였고, 두 번째로는 이 폴리우레탄의 표면에 각종 물리화학적 처리에 따른 고정화 능의 향상 가능성에 관하여 조사하였다(11).

재료 및 방법

실험 재료

미생물 담체로서 고분자를 사용하기 위해서는 고분자의 담체로써의 물리화학적 성질을 파악하여야 하며, 특히 대개의 범용 고분자들은 소수성을 갖고 있어서 고분자 담체의 표면 물성 중 표면 전하의 성질을 바꾸는 화학적 전 처리 과정이 필요하다. 이를 위해서 먼저 균일한 크기의 고분자 담체를 제작하여야 하는데, 본 연구에서는 이를 만족하는 담체로써 (주)유렉셀테크놀로지에서 공급한 ester계 폴리우레탄을 사용하였다. 본 실험에 사용된 미생물은 그람 음성균으로 흡착력이 다소 큰 *Pseudomonas putida*를 사용하였고, 배지는 최소배지를 사용하였다. 또한 일정온도, 교반 속도 및 교반 조건과 같은 기질의 농도에서 미생물 접착 실험을 행하였다(12).

실험 방법

같은 조건에서의 실험을 위하여 먼저 균일한 크기 ($3\text{ cm} \times 2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)의 폴리우레탄 폼을 직육각형으로 만들어 사용하였다. 물리화학적 표면처리를 위해 500 ml의 증류수에 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Company, Inc.) 1.35 mg을 용해시켜 10 mM 염화 제2철 용액을 만들었다(7-8). 이 때 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 가 매우 소량이기 때문에 0.1 M의 농축용액을 조제한 후 이를 회석 시켜 사용할 수도 있다. 다음으로는 5 % 폴리에틸렌이민(PEI) 수용액과 10 % 트리메틸아민(TMA) 수용액을 제조하였다. PEI 처리용액을 제조하기 위해서는 5 % PEI 수용액 150 ml를 취하여 10 % TMA 수용액이 들어있는 용적 플라스틱에 첨가하여 강하게 혼들어 주었다. 또한 키토산 처리용액은 1M 아세트산 용액으로 pH 3.1의 0.5 % (w/v) 키토산 용액을 제조하였다. 제조한 10 mM 염화철 용액과 PEI 처리 용액, 키토산 처리 용액에 준비한 담체를 각각 넣은 후 30°C에서 강한 교반 하에서 3시간 동안 반응시켰다. 그 다음

음 담체를 꺼내어 증류수로 세척한 후 2시간 동안 50 내지 60 °C에서 건조시켰다. 플라즈마 처리를 통한 담체 표면의 개질(13-14)을 위하여 준비한 폴리우레탄 폼으로부터 표면에 묻어있는 볼순물을 제거하기 위하여 사용 전에 증류수로 세척한 후 진공 건조기에서 충분히 건조시켰다.

한편, 플라즈마 표면처리를 위해서는 반응기 안의 시료 고정대에 준비된 담체를 넣고 진공펌프를 사용하여 반응기 내의 가스를 반응기 압력이 10 mtorr정도까지 배기시켰다. 10 mtorr 이하의 압력으로 진공을 건 후, 산소 가스를 주입하여 100 mtorr로 조정하였다. 첫 단계로 아르곤(Ar) 플라즈마 처리를 하기 위해 플라즈마 발생 장치(15)를 가동하기 전에 아르곤 가스를 5 내지 6분 동안 흐르게 하였다. 플라즈마를 켜고 원하는 플라즈마 세기에 맞추어 플라즈마를 발생시켰다. 반응기에 공급되는 전력은 150 W이었고 반응 후 플라즈마 장치를 끄고 반응기에 5 분 동안 아르곤 가스를 흐르게 하였다. 두 번째 단계로 산소 플라즈마로 처리하였다.

고정화에 사용한 미생물 *Pseudomonas putida*를 배양하기 위한 배지의 조성은 다음과 같다. 글루코오스 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 1.1 g / l, 염화암모늄 (NH_4Cl) 0.1 g / l 와 효모 추출물(yeast extract) 1g / l, 영양액 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.5 ml, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0.01 ml, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0.05 ml, CaCl_2 : 0.075 ml). 먼저 NH_4Cl 0.1 g과 글루코오스 1.1 g을 900 ml의 증류수에 넣고, 효모 추출물 1 g을 100 ml 증류수에 넣어 온도 121 °C에서 25 분 동안 멸균하였다. 다음 영양액을 첨가한 후, 0.1 M 인산염 완충용액(pH=7)을 50 ml 만들고, 이중 18 ml을 취하여 함께 첨가하였다(16).

본 실험에서는 멸균된 배양액 500 ml에 flask culture 한 미생물을 10 ml씩 넣은 후 준비된 담체들, 즉 PEI 처리를 한 담체와 키토산 처리를 한 담체, 플라즈마 처리를 한 담체를 비롯하여, 비교를 위해 증류수 세척만 한 담체들을 각각 플라스틱 안에 같이 넣고, 30°C, 150 rpm에서 24시간동안 배양하였다. 그런 다음 각각의 담체를 증류수로 세척한 후, 50 내지 60 °C에서 건조시켜 무게를 측정하였다.

분석 방법

폴리 에스터 담체의 특성 중 하나로 담체의 가수분해를 들 수 있는데, 가수분해로 인한 담체의 무게손실을 유실율(loss ratio, R)로 표현하였고, 이는 미생물을 제외했을 뿐 접착 실험과 동일한 방법에서 같은 조건으로 실험하였다. 유실율의 계산은 다음과 같이 표현된다.

$$R = \frac{W_a - W_b}{\rho_{app} V_N} [\text{g/g}] \quad (1)$$

여기서, W_a 는 실험 후 담체의 건조무게(g), W_b 는 실험 전 담체의 건조무게(g), ρ_{app} 는 겉보기 밀도, V_N 은 담체의 용적이다.

접착율(adhesion ratio, A)은 폴리우레탄 폼의 평균 유실율을 고려하여 계산되었고 다음과 같다.

$$A = \frac{W_2 - (W_1 - RW_1)}{W_1} [\text{g/g}] \quad (2)$$

여기서, W_1 은 미생물 접착실험 전 초기 건조무게 (g), W_2 는 미생물 접착실험 후 최종 건조무게 (g)이다.

접착율 (g/g)은 미생물 크기를 기준으로 흡착된 미생물의 수로 표현할 수 있다. 미생물의 밀도를 1 g/cm^3 로 보고, 미생물은 구형 실리더 (spherocylinder) 형이며, 미생물 하나의 평균 크기는 $0.5 \sim 1.0 (\pm) \mu\text{m} \times 1.5 \sim 4.0 (\pm) \mu\text{m}$ 정도라고 가정하였을 때, 미생물 하나의 평균 부피, $V = \pi r^2 l$ 이므로 접착율을 미생물의 수로 나타낼 수 있다. 이 식에서, r 은 평균 반경, l 은 평균 길이이다. 따라서, 접착한 미생물 수 (N_A)로의 환산식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$N_A = \frac{A}{\rho_m V} [\text{No. of microbes / g}] \quad (3)$$

여기에서, N_A 는 담체 단위 질량 당 흡착된 미생물의 수, ρ_m 는 $1 \text{ [g/cm}^3]$ 로 써 미생물 밀도를 나타내며, $\rho_m V$ 는 미생물 한 개의 질량이다.

담체의 단위 면적당 흡착된 미생물 수 (N_{AS})는 다음과 같다.

$$N_{AS} = \frac{N_A}{S} [\text{No. of microbes / m}^2] \quad (4)$$

여기서, S 는 BET법으로 측정한 담체의 비표면적이다.

결과 및 고찰

Ester계 PU 담체의 물성

Fig. 1은 전형적인 망상 폴리우레탄의 구조를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것처럼 망상 폴리우레탄 담체는 PPI에 따라서 다양한 기공 크기를 가지며, 각 PPI별로 균일한 거대 기공을 갖고 있어서 바이오필터나 폐수처리 장치와 같은 환경유해물질 처리 장치 또는 크로마토그래피와 같은 생물소재분리용 장치에 장착하였을 때, 유체 흐름의 압력 손실에 따른 과부하를 방지할 수 있어 장기적인 안전 운전이 가능하도록 해주는 탁월한 구조를 갖고 있다. 본 실험에서는 10, 20, 25, 30, 45, 80 PPI의 ester 계 PU 폼을 샘플로 사용하였고, 담체로 써의 기본 물성들로 겉보기 밀도, 비표면적, 기공율, 가수분해율 등을 측정하였다. 상용고분자의 녹는점 분포도에서 polyester의 경우 약 $50 \sim 75^\circ\text{C}$ 가 녹는 범위임을 확인하였으나, 실제 사용한 샘플의 경우 이보다 높은 녹는점을 가졌다. 즉, 본 실험에 사용한 샘플들은 상용고분자에 비해 물성이 좋다고 여겨진다. Fig. 2에서는 실험을 통하여 측정된 겉보기 밀도를 보여주며, 20 PPI를 제외하고는 PPI가 클수록 겉보기 밀도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 실험을 통해 측정한 것으로 각각의 샘플 100 cm^3 당 무개를 측정하여 계산하였고, 5회에 걸쳐 실험 후 평균을 구한 결과이다. 이는 실험에 사용한 담체가 성기는 정도가 내부에서 약간 다를 수 있지만, PPI 별로 비교를 했을 때, PPI가 비표면적과 관계있음을 알 수 있다.

한편, 망상형 폴리우레탄 폼의 표면 특성을 알아보기 위해 비표면적을 BET 측정 장비로 측정하였다. 비표면적은 Table 1에 나타낸 바와 같다. PPI (pore per inch)가 클수록 비표면적도 증가되는 것으로 보아 BET 장치에 의한 측정은 어느 정도 경향성을 보

이고 있지만 다소 차이를 나타내고 있다. 10 PPI의 경우에는 15 PPI와 비표면적 차이가 너무 커서 BET법을 적용할 때, 실험적 오차를 내포하고 있다고 사료된다.



Figure 1. Structure of reticulated PU foam enlarged by optical microscope ($\times 10$).

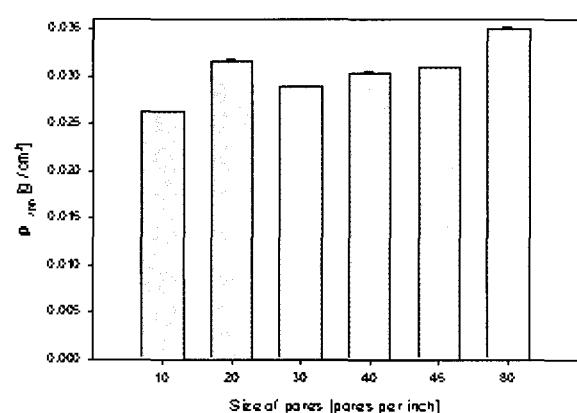


Figure 2. Apparent density of reticulated polyurethane foams.

Table 1. Specific surface areas of reticulated polyurethane foams measured by BET method

	10 ppi	15 ppi	25 ppi	45 ppi	60 ppi	80 ppi
BET area (m^2/g)	0.9312	6.3123	10.4386	12.1666	13.9975	24.5435

Table 2. Porosities of reticulated polyurethane foams measured by mercury porosimeter

	15 ppi	25 ppi	45 ppi	60 ppi	80 ppi
Porosity(%)	90.1485	61.6349	48.4804	33.5521	23.6674

다음은 공극률을 porosimeter (ASAP 2010 V5.00 H)로 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. 공극률은 PPI가 증가되면 감소하는데 공극 (pore)이 작아지고 단위 부피 당 차지하는 공간 (space)이 줄어들기 때문이다. 공극 크기 (pore size)와 공간 (space)은 바이오필름 형성에 중요하다. 미생물이 고정화될 수 있는 적당한 크기의 공극을 가지고 있는 담체가 선호되며 거칠기와 같은 표면특

성도 고려되어져야 한다. 공극이 너무 커도 그리고 너무 작아도 문제를 일으킬 수 있다. 너무 크면 그만큼 접촉 면적이 줄어들고 오염물질이 그대로 빠져나갈 수 있고, 너무 작으면 공극이 막히는 결과를 초래한다. 참고로 기타 담체에서 pine bark와 compost는 34%, perlite는 41%, ceramic berl saddles는 69%의 공극률을 보이고 있다.

Table 3. Number of microbes adhered on the unit surface of PU foams

	10 ppi	25 ppi	45 ppi	80 ppi
$N_A \times 10^{-7}$ [No. of microbes / m ²]	6.4818	1.0116	0.9803	0.4735

Table 3은 Table 1에 나타난 BET 방법에 의해 측정된 샘플들의 비표면적으로 단위 질량당 접착한 미생물 수 (N_A)를 나눠준 값이다. 제시된 PPI는 측정된 비표면적과 일치하는 샘플들만 선택하여 계산하였다. 이것은 담체의 단위 면적당 흡착된 미생물 수 (N_A)로 표현할 수 있는데, PPI가 증가할수록 미생물의 접착량이 감소했음을 알 수 있다. N_A 와 비교했을 때, N_A 는 반대의 경향이 나타나는데, 이는 PPI가 증가할수록 담체의 비표면적은 증가하지만, 미생물이 접착하는 데에 있어서, 담체의 기공이 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 즉, PPI가 클수록 기공의 크기가 작기 때문에 미생물이 접착할 수 있는 영역인 담체의 비표면적은 증가하지만, 미생물이 내부의 기공까지 침투해 접착하는 것이 힘들어진다. 그러므로 두 값의 비교를 통하여, 기공의 크기가 미생물의 움직임에 영향을 미치지 않으면서 비표면적이 적당히 큰 최적값을 선택함으로써 미생물의 더 좋은 접착을 유도할 수 있다. 따라서, 담체의 통기성과 단위 면적당 접착율을 함께 고려할 때, 미생물 반응을 위해서는 45 PPI정도가 공극의 크기 관점에서 가장 좋으리라 예상된다.

유실률

Polyester 기반 폴리우레탄 폼의 특성 중 하나로 가수분해를 들 수 있다. 따라서 가수분해로 인한 담체의 무게 손실을 유실률로 표현했으며, 이는 접착실험과 동일한 방법에서 미생물만을 제외한 후 같은 조건으로 구하였다. 유실율은 PPI에 관련하여 특정한 경향을 나타내지 않았으며, 유실율은 PPI 20이 가장 커고, PPI 30이 가장 작은 것으로 나타났다. 각각의 유실율의 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

담체에 대한 미생물 접착율

접착율은 각 PPI 별로 나타난 평균 유실율을 고려하여 계산되었고, 그 결과는 Fig. 3의 그림과 같다. 접착율 (g/g)은 미생물 크기를 기준으로 흡착된 미생물의 수로 표현할 수 있다. 이를 구하기 위하여, 실제값과 유사하게 수치화 하여 계산에 사용하였다. 실험에 사용한 *Pseudomonas putida*의 경우, 간균으로 0.5~1.0 (㎛) × 1.5~4.0 (길이) ㎛의 크기를 가지는 그람음성 세균이고 (17), 계산을 위해 미생물의 밀도를 1 g/cm³로 보고, 미생물을 구형 실린더형으로 보았을 때, 미생물 하나의 평균 직경은 0.375 ㎛이고, 평균 길이는 2.75 ㎛으로 가정하고 계산하면, 미생물 하나의 평균 부피는 1.21 ㎛³으로 나타낼 수 있다. 이러한 결론으로 얻어진 결과에서 Fig. 4는 접착율을 단위질량 당 접착된 미생물의 질량으로 표현한 것이다. 단위 질량당 접착한 미생물의 수는 Fig. 5

에서 보여 진다. 그럼에서 알 수 있듯이 미생물의 접착량은 PPI가 커질수록 증가했다. 이것은 PPI가 커짐에 따라서 미생물이 접착할 수 있는 비표면적이 증가하기 때문이며, 비표면적이 증가하는 비율적인 면에 비해 접착량은 크지 않다는 것을 알 수가 있다. 이는 앞서 말한 바와 같이 담체의 기공이 작은데 있어 미생물의 활동에 제약을 가져오기 때문인 것으로 사료된다.

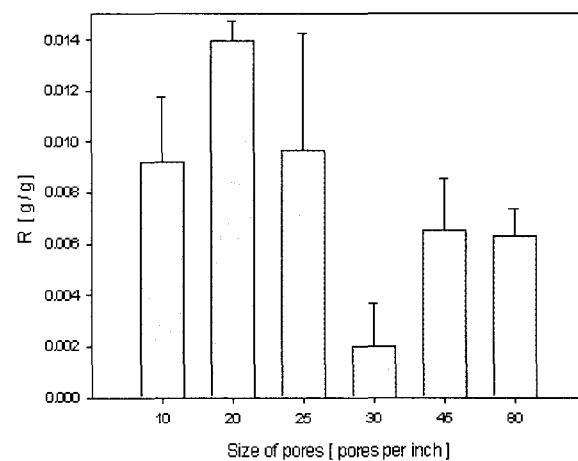


Figure 3. Specific weight loss due to hydrolysis(24hrs) of reticulated polyurethane foams.

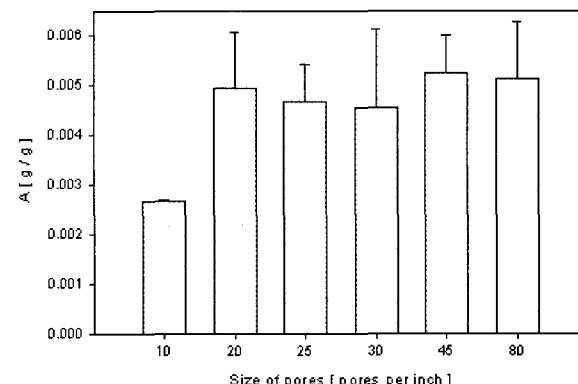


Figure 4. Specific amount of microbial adhesion on the surface of reticulated polyurethane foams for 24hrs.

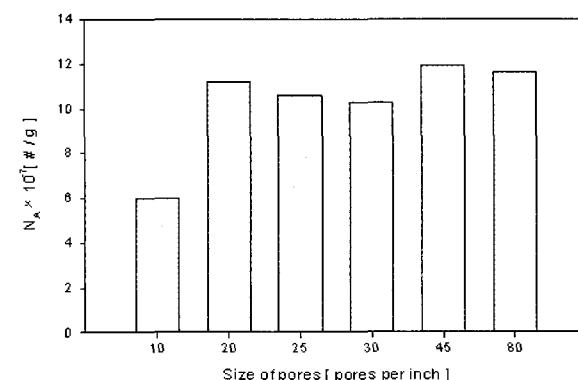


Figure 5. Specific number of microbes adhered on the surface of reticulated polyurethane foams.

물리화학적 표면 처리 후 미생물 접착량의 변화

고분자의 표면을 화학 처리함으로써 미생물의 흡착량을 증가시키는 실험을 추가하였다. 실험은 신빙성을 위하여 가장 오차범위가 적은 10 PPI 담체를 가지고 했고, 표면처리는 담체 표면에 강한 흡착을 하는 양이온 고분자 (cationic polymer)가 음전하 표면과의 정전기적 인력을 증가시키는 원리를 이용한 PEI (Polyethylene Imine)와 Xanthane을 처리를 하였다. Xanthane gum은 식품의 안정제로 많이 쓰이며, 유화안정성을 좋게 해주는데 사용한다. 안정제는 물에 용해 또는 분산되어 접촉성 또는 젤화성을 나타내는 친수성 고분자 물질이다. 이러한 Xanthane gum은 물속에 분산되어 물분자와 수소결합을 하거나 단백질 혹은 그 밖의 콜로이드 상의 물질과 분자간 결합을 통해 3차원 구조를 형성함으로써 물의 기동성을 조절해 주게 된다. 그러므로 Xanthane 처리를 한 담체는 표면의 친수성이 증가하고, 젤화성의 향상으로 미생물의 접착율을 증가시킬 수 있다고 보고되고 있다. 그러나 실험에 있어서 오히려 접착율을 감소시키는 결과를 보였다. 이는 Xanthane gum이 물속에서 쉽게 용해하여 유실된 결과로 사료된다.

PEI는 미생물의 접착율을 향상시키기 위하여 Polyurethane이나 Polycarbonate 같은 물질에 처리하여 표면에 imine group을 도입하는데 많이 쓰인다. Polymer network 안에 PEI의 sterical entanglement (입체적 얹힘)를 이끌어내어 담체의 표면에 적당한 관능기를 만들어 미생물의 접착을 증가시키게 된다. 이러한 실험은 화학적인 처리를 통하여 표면을 친수성으로 만드는 동시에 미생물을 가둘 수 있는 구조를 유도할 수 있다. PEI를 이용한 고분자 표면의 개질은 생체의학을 비롯한 많은 응용분야에 이용되고 있으며, 이미 이전에 많은 연구들이 진행되어 왔다(18-19).

실험 결과에서 보이듯 PEI 처리의 경우는 예상대로 미생물 접착율을 증가시켰으며, 건조무게 분석의 결과 PEI 처리 담체의 경우 처리하지 않은 담체에 비하여 그 무게의 증가가 약 3배 정도로 향상되었다. 이에 따른 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

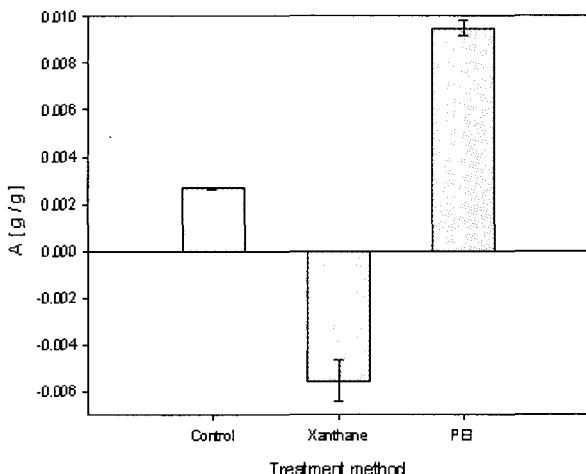


Figure 6. Amount of microbial adhesion with physicochemical surface treatment for 24hrs.

담체 표면의 플라즈마 처리에 따른 미생물 접착율

유기 합성 담체인 폴리우레탄 폼의 표면을 여러 가지 물리화학적 처리를 비롯하여 플라즈마 처리를 하여 미생물 고정화의 증가

를 확인해 볼 수 있었다. 본 실험에서는 25 PPI의 공극크기를 갖고 있는 폴리우레탄 폼을 사용하였다. Fig. 6의 그림에서 보면 증가된 미생물의 양을 유실율을 고려하여 표면처리에 대한 접착율 (g/g)로 나타낸 것이다. 전혀 처리하지 않은 담체와 비교했을 때, Chitosan 처리를 한 담체를 제외하고는 처리를 한 담체들에 대한 미생물의 접착율이 증가했음을 알 수 있었다. 또한 플라즈마 처리를 했을 때의 접착율 증가가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 다시 겉보기 밀도와 미생물 부피를 이용하여 단위 질량당의 미생물 접착 갯수로 표현하면 Fig. 7의 그림과 같다. 실험의 결과에서 알 수 있듯이, 플라즈마 처리로 담체 표면에 친수성을 부여함으로써 미생물의 초기 부착을 촉진시킴을 알 수 있다.

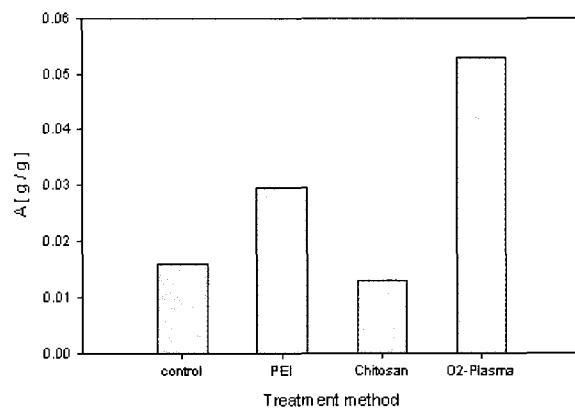


Figure 7. Amount of microbes adhered on the surface of PU foams treated by various physicochemical methods (Immobilization time : 10 days).

요약

각 샘플의 공극사이즈 (PPI)에 따른 미생물 고정화 능의 관계는 대체로 공극의 크기가 줄어들수록 미생물 고정화 량이 증가하는 경향을 보여주었다. 일반적으로 공극의 크기가 작을수록 비표면적이 증가하기 때문에 미생물 고정화 능이 증가할 것으로 사료되지만, 본 실험에서는 각 시편의 표면적을 측정한 것이 아니고, 각 시편의 질량을 기준으로 미생물 접착량을 산출하였기 때문에 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 특히 폴리우레탄 오픈셀의 경우 담체의 PPI가 커질 경우 일반적으로 그 단위 부피당 표면적은 증가되지만, 단위 질량당 표면적은 이에 비례하여 증가하지 않음을 시편 관찰을 통하여 확인하였다. 따라서 이와 같은 이유로 인하여 각 시편의 PPI에 대한 접착율의 경향성은 발견하기 어려웠다. 각 시편의 비표면적 (단위질량당 표면적)을 실험을 통하여 결정한 후, 각 시편의 단위 면적 당 미생물 고정화 량을 산출한 결과, 단위 면적당 고정화 된 미생물의 수는 PPI 증가에 따라서 오히려 감소하였다. 따라서, 겉보기 밀도를 비롯하여 유실율, 접착율의 실험을 통한 모든 결론을 종합하여 고려해볼 때 45 PPI 담체가 가장 우수한 것으로 나타났다. 또한 고분자의 표면처리를 통해 미생물 접착율을 증가시킬 수 있다는 것을 실험으로 확인할 수 있었다. 특히 PEI 처리 담체의 경우 건조 무게의 증가량이 미처리 담체에 비하여 약 3 배 정도 향상되는 것을 알 수 있었다. 또한 폴리우레탄 폼의 표면처리에 의해 표면 친수도의 향상으로 인하여 증가되었다. 미생물의 접착율은 폴리우레탄 폼

리를 했을 때 가장 증가했고, Chitosan 처리를 한 경우를 제외하고 PEI를 처리했을 때도 처리하지 않았을 때보다 증가했다.

본 실험을 통하여 미생물 고정화 실험을 통하여 각 PPI별로 폴리우레탄 담체의 미생물 고정화 능력의 차이를 비교할 수 있음을 알았다. 따라서 앞으로의 실험은 고정화된 미생물을 현미경 관찰을 통하여 확인하고, 플라즈마 처리 후 미생물의 화학적 고정화(공유결합이나 이온결합체 형성을 통한 고정화 과정에서의 관능기 및 미생물의 유실이 없는 미생물 고정화)를 통한 미생물 고정화율의 증가 방법을 개발하는데 주안점을 두고자 한다. 한편, 다른 형태의 고분자나 미생물 종류를 달리하여 본 연구를 확장시킴으로써 환경 및 생물 산업에 유용한 소재로 사용되는 최적의 미생물 고정화 담체를 개발할 수 있으리라 사료된다.

감사

본 연구는 환경부 차세대핵심연구개발사업 (No. 2001-44002-3)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Lelash, M. D., T. G. Grasel, J. A. Pierce, and S. L. Cooper (1986), *Biomed. mater. Res.* **20**, 433. Geertsema.
2. Wilson, J. E. (1981), *Polym. Plast. Technol. Eng.* **16**, 119.
3. Bitton, G. and K. C. Marshall (1980), John Wiley and Sons, New York, NY.
4. Sjollema, J., H. J. Busscher, and A. H. Weerkamp (1994), *Journal of Microbiological methods* **20**, 289-305.
5. Myung, M. S., I. K. Kang, K. H. Kim, Y. M. Lee, and Y. K. Sung (1997), *Polym(Korea)* **21**, 709-717.
6. Hsu, S.-H. and W.-C. Chen (2000), *Journal of Biomedaterials* **21**, 359-367.
7. Busscher, H. J., G. I. Geertsema, and H. C. Van der Mei (1997), *Journal of Biomedical Materials Research* **34**, 201-210.
8. Berkeley, R. C. W., J. M. Lynch, J. Melling, P. R. Rutter, and B. Vincent (eds) (1980), *Microbial Adhesion to Surfaces*, Society of Chemical Industry, Ellis Horwoor Ltd., Chichester.
9. Sjollema, J., H. J. Busscher, and A. H. Weerkamp (1989), *Journal of Microbiological Methods* **9**, 73-78.
10. Seo, W. J., H. C. Jung, Y. H. Kim, W. N. Kim, Choe, K. H., Lee, Y. B., and Choi, S. H. (2002), *Polym(Korea)* **26**, 185-192.
11. Morooka S., T. Okubo, and K. Kusakabe (1990), *Powder Technol.* **63**, 105.
12. Shin, M. S., A Study on Initial Events of Adsorption and Improvement of Immobilization Capacity of Microbes on the Biocarriers, M.S. Thesis, Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Deajon.
13. Byun, K. H., I. K. Kang, H. S. Lim, J. H. Lee, and H. B. Lee (1993), *Polym(Korea)* **17**, 186.
14. Byun, H. H., K. Kang, S. Lim, J. H. Lee, and H. B. Lee (1993), *Polymer(Korea)* **17**, 186.
15. Kang, K., O. H. Kwon, Y. M. Lee, and Y. K. Sung (1996), *Biomaterials* **17**, 841.
16. Choi, H. S., M. S. Shin, and J. H. Kim (1999), *Environ. Eng. Res.* **4**(2), 127-133.
17. Madigan, M. T. and J. M. Martinko, and J. Parker (1997), *Brock Biology of Microorganisms*, 8th ed., p879, Prentice-Hall International, New Jersey.
18. Massia, S. P. and J. A. Hubbell (1991), *J. Cell Biol.* **114**, 1089-1100.
19. Chen, C. S., M. Mrksich, S. Huang, and Lngber, D. E. Whitesides (1997), *Science* **30**, 276.