

***Corynebacterium glutamicum* 바이오매스의 화학적 변형을 통하여
Reactive Red 4 염료의 생체흡착성능 향상**

한민희, 윤영상*
전북대학교 환경화학공학부
(ysyun@chonbuk.ac.kr*)

**Enhanced Biosorption of Reactive Red 4 by Chemical modification
in the Biomass of *Corynebacterium glutamicum***

MIN HEE HAN, YEOUNG-SANG YUN*
Department of Chemical Engineering Chonbuk National University
(ysyun@chonbuk.ac.kr*)

1. 서론

최근 섬유의 고품질화 및 다양한 수요에 의해 많은 양의 염색폐수가 발생하고 있으며 상당한 양의 염료가 이들 염색폐수에 함유되어 배출되고 있다. 염색폐수는 저농도 일지라도 확연히 색이 들어나 민원의 대상이 되고 있으며, 수계에 유입되었을 경우 태양광을 차단함으로써 수중식물의 성장에 악영향을 미친다[1]. 염색폐수 중의 염료를 제거하는 방법에는 화학적, 물리·화학적 및 생물학적 처리방법 등이 제시되고 있다. 화학적 방법으로는 염소계 산화법, 펜톤 시약법, 오존법 등이 있으나 이런 처리방법은 화학적 슬러지를 발생하고 해로운 중간 생성물이 발생되며 운전비용이 비싸다는 단점이 있다. 생물학적 처리방법은 일반적으로 활성화된 호기성 미생물에 의해 유기물을 흡착 또는 분해시키는 활성슬러지 공정이 가장 많이 이용되고 있으나, 슬러지 발생량이 많고 침전조에서 고액분리가 잘 되지 않는 단점을 가지고 있다[2]. 한편, 물리적 처리방법으로는 활성탄, 이온교환수지법 등이 있다. 활성탄을 이용한 염색폐수 처리는 효율적이고 간단한 처리공정으로 가장 타당성이 높은 방법으로 알려져 있으나 활성탄 가격이 비싸고 대부분 재사용이 어렵다. 이온교환 수지법은 염료의 제거능력이 우수하지만 이온교환수지의 가격이 고가이다[3,4]. 이로 인해 값이 싸면서 염료흡착에 쉽게 이용할 수 있는 생체흡착기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 생체흡착은 바이오매스를 이온교환수지처럼 이용하여 대상물질을 제거하는 기술로써 비교적 최근에 시도되고 있음에도 불구하고 활용 가능성이 높아 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 생체흡착제로써 *Corynebacterium glutamicum* 바이오매스를 사용하였고 바이오매스와 염료의 흡착기작에 따라 바이오매스의 표면작용기의 화학적 변형을 통하여 염료의 흡착성능을 향상시켰다.

2. 재료 및 실험방법

실험에 사용된 바이오매스는(*Corynebacterium glutamicum* biomass) 라이신 발효 공정(BASF-Korea, Kunsan, Korea)후 건조된 분말형태의 발효부산물이다. 먼저 바이오매스 표면에 다양하게 존재하는 이온을 수소이온으로 대체하기 위하여 산 처리한 후 데시케이터에 보관하였다. 바이오매스의 염료흡착 작용기인 아민 그룹을 증가시키기 위하여 50ml 에탄올아민 용액에 바이오매스 5g을 첨가하였으며 촉매로써 질산을 사용하였다(1). 또한 제거되지 않은 카르복실 그룹제거를 위하여 50ml 메탄올에 촉매로 질산을 사용(2)하여 한번 더 6시간 동안 150rpm으로 반응시켰다.



실험에 사용된 염료(RR4)는 시그마알드리치(Korea) 구입하였으며 염료는 수용액 상태에서 음전하를 띠는 술폰그룹을 여러 개 가지고 있다.

pH에 따른 염료 흡착량을 알아보기 위한 pH edge 실험과 최대흡착량과 바이오매스와 염료의 친화력을 알아보기 위한 등온흡착 실험이 수행되었다. 실험은 이미 보고된 방법을 참조하였다[5].

3. 결과 및 고찰

3-1 흡착기작

Corynebacterium glutamicum 바이오매스는 전위차 적정실험과 FTIR분석을 통하여 주요 작용기가 카르복실(pKa:2.77), 포스페이트(pKa:6.91) 그리고 아민(pKa:9.05) 이라는 것은

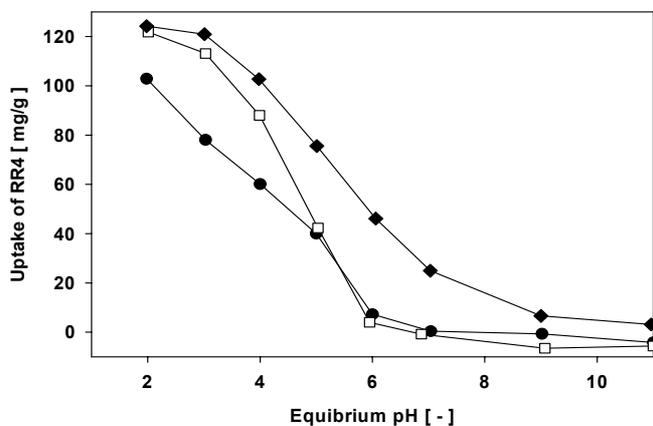


Fig 1. Uptakes of Reactive Red 4. Biosorbent types are protonated (□), addition of amine (●) biomass and addition of amine + decarboxylated (○) biomass.

이미 보고된바 있다[6]. 바이오매스의 작용기 영향에 따른 염료 흡착기작을 살펴보면 양전하를 띠는 아민 그룹만이 음전하를 띠는 염료를 흡착할 수가 있다.

그림1을 참조하여 흡착 기작을 자세히 살펴보면, 낮은 pH 영역에서는 카르복실 그룹이 이온화되지 않아 최대흡착량을 보이고 있으나 pH가 증가함에 따라 카르복실 그룹이 음전하형태 (B-

COO)로 존재하여 염료의 술폰 그룹(dye-SO₄⁻)과 반발력을 일으켜 흡착량이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 중성영역 이상에서는 포스페이트 그룹(B-PO₄)이 염료의 반발력을 증가시켜 흡착이 거의 이루어지지 않은 것을 알 수 있다. 즉 낮은 pH 영역에서는 아민 그룹의 정전기적 인력에 의해서 흡착이 이루어지나 pH가 증가함에 따라 정전기적인 척력이 염료와 바이오매스의 흡착을 방해하게 된다. 그렇기 때문에 바이오매스와 염료의 흡착 작용기인 아민 그룹을 증가(□)시켰을 경우 수소화된 바이오매스(●)와 비교하여 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있다. 낮은 pH 영역에서는 평균적으로 130% 증가하였으나 pH가 증가할수록 여전히 흡착량은 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 바이오매스의 표면에 아민 그룹을 합성한 후 카르복실 그룹을 제거한 바이오매스(◆)를 보면 낮은 pH 영역(~3)에서 최대의 흡착량을 계속해서 유지하는 것으로 나타났다.

3-2 등은 흡착곡선

수소화된 바이오매스와 화학적 변형을 시킨 바이오매스의 흡착량을 알아보기 위하여 염료의 농도를 달리하여 흡착 등은 실험을 수행하였다.

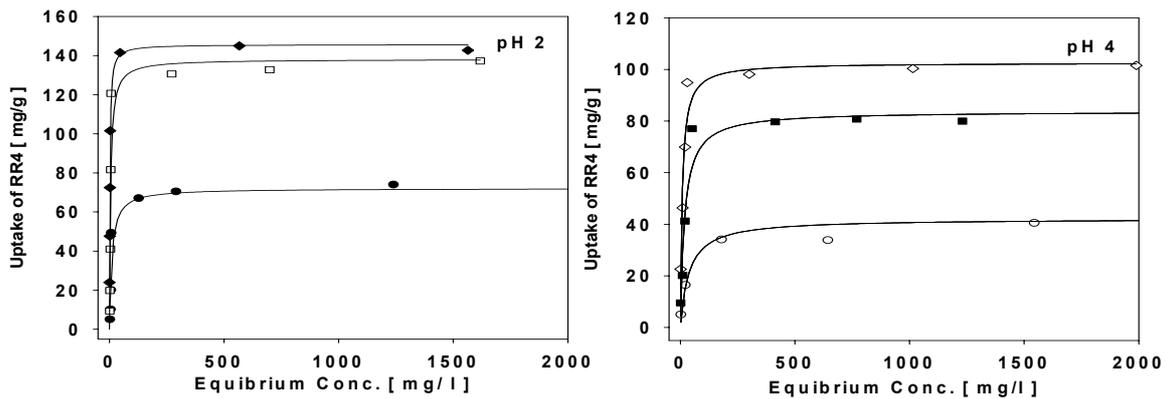


Fig 2. Isotherms for the biosorption of Reactive Red 4. Biosorbent types are protonated (□), addition of amine (◆) biomass and addition of amine + decarboxylated (●) biomass. The data points are experimental values and the lines are produced according to the Langmuir model using the parameters shown in Table 1.

그림2는 생체흡착평형을 가장 잘 나타내는 모델 중의 하나인 Langmuir 모델을 적용시킨 그림이다. 계산된 변수들은 표1에 나타내었다. 그림2를 보면 pH 2에서 아민 합성 바이오매스의 최대흡착량은 138.1 mg/g으로 수소화된 바이오매스보다 흡착량이 190% 증가 하였다. 그러나 아민 그룹합성 후 카르복실 그룹을 제거한 바이오매스의 최대흡착량은 140.7 mg/g으로 거의 비슷한 수준을 보이고 있다. 이는 카르복실 그룹이 낮은 pH 영역에서는 이온화 되지 않아 염료와 반발을 일으키지 않는다는 것을 뒷받침 해주고 있다. 더불어 pH 4에서는 수소화된 바이오매스와 아민 합성 바이오매스의 최대흡착량을 비교해보면 42.17 mg/g와 83.82 mg/g으로 아민 합성 바이오매스의 흡착량이 2배 이상 증가한 것으로 나타났다. 게다가 아민 합성 후 카르복실 그룹을 제거하였을 경우 최대흡착량은 102.6 mg/g으로 수소화된 바이오매스와 비교하여 약 250% 증가하였다.

Table1. Parameters of the Langmuir Model to Describe Isotherm Curves

| Parameters | pH 2 | | | pH 4 | | |
|-------------------|------------|-------------------|----------------------------|------------|-------------------|----------------------------|
| | Protonated | Addition of amine | addition of amine + DeCOOH | Protonated | addition of amine | addition of amine + DeCOOH |
| q_{\max} (mg/g) | 72.06 | 138.1 | 140.7 | 42.17 | 83.82 | 102.6 |
| $1/K$ (L / mg) | 0.100 | 0.216 | 0.565 | 0.027 | 0.056 | 0.92 |
| R^2 | 0.91 | 0.87 | 0.95 | 0.95 | 0.94 | 0.97 |

한편 등온흡착 곡선의 초기 기울기($1/K$)를 비교해보면 화학 변형을 시킨 바이오매스의 기울기가 수소화된 바이오매스보다 더욱 급격한 것으로 나타났다. 이 기울기는 염료와 바이오매스의 친화력으로 볼 수 있는데 기울기($1/K$)가 급할수록 친화력이 높다는 것을 의미한다. 표1을 보면 $1/K$ 값이 pH 2,4 모두 수소화된 바이오매스, 아민 합성 바이오매스 그리고 아민 합성 후 카르복실기를 제거한 바이오매스 순으로 증가하고 있다. 이는 변형된 바이오매스가 더욱더 효과적으로 염료를 제거 할 수 있음을 의미한다.

더 나아가 실제 공정 적용될 경우 같은 양의 염료를 제거하기 위해 수소화된 바이오매스 경우 화학적으로 변형을 시킨 바이오매스보다 더 낮은 pH를 요구하기 때문에 pH를 낮추기 위하여 많은 경비가 소요될 것으로 예상된다. 또한 변형된 바이오매스는 친화력이 매우 높아 빠른 시간에 효과적으로 염료를 처리 할 수 있을 것으로 보인다. 결론적으로 이러한 바이오매스의 표면 작용기의 변화는 염료 제거 시 아주 유용한 기술이 될 것이라 전망된다.

4. 참고문헌

1. McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I. M., Marchant, R. and Smyth, W. F., "Microbial Decolourisation and Degradation of Textile Dyes," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 56(1-2), 81-87(2001).
2. Carliell, C. M., Barclay, S. J. and Buckley, C. A., "Treatment of Exhausted Reactive Dye Bath Effluent Using Anaerobic Digestion: Laboratory and Full Scale Trials," *Wat. SA.*, 22(3), 225-233(1996).
3. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. and Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: a Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative," *Biores. Technol.*, 77(3), 247-255(2001).
4. Slokar, Y. M. and Majcen Le Marechal, A., "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters," *Dyes Pigm.*, 37(4), 355-356(1999).
5. Yun, Y.-S. and Volesky, B., "Modeling of Lithium ion Interference in Cadmium Biosorption," *Environ. Sci. Technol.*, 37(16), 3601-3608(2003).
6. Won, S.W., Choi, S.B. and Yun, Y.-S. "Interaction between protonated waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* and anionic dye Reactive Red 4" *Colloid & Surface A*, **262**, 175-180(2005)