

흑목이 버섯 자실체의 열수추출물로부터 흑갈색 색소 성분의 흡착 특성

김현민 · 허원 · 임건빈¹ · 이신영*
강원대학교 생물공학과, ¹(주)화인코

Adsorption Characteristic of Brownish Dark Colored Compounds from the Hot Water Extract of *Auricularia auricula* Fruit Body

Hyeon-Min Kim, Won Hur, Kun Bin Lim¹, and Shin-Young Lee*

Department of Bioengineering and Technology, Kangwon National University
¹Fineco Co., Ltd.

Abstract

The crude polysaccharide fraction from fruit body of *Auricularia auricula* were obtained by using hot water extraction and ethanol precipitation. As the crude polysaccharide fraction contained the brownish dark colored compounds, the adsorption study of pigments from the crude polysaccharide using activated carbon was carried out. The pigment compounds showed an absorption characteristic with λ_{max} of 230 nm and the absorbance at 230 nm was taken as color intensity. Adsorption capacity of pigment depended on increase of the activated carbon to sample loading ratio. The adsorption capacity increased with increase of pH and temperature in the pH range of 3.0-7.0 and temperature range of 25-40°C, but decreased in the temperature range of 40-70°C. The optimum capacity was obtained at addition of 16.7 mg activated carbon per mL sample solution (concentration = 3 mg/mL) at pH of 7.0 and temperature of 40°C. Treatment for 10 min was sufficient to achieve the 80% decolorization and 1.25 fold purification of polysaccharide. Langmuir isotherm and pseudo second-order kinetic model provided the best fitting for adsorption of the brownish dark colored compounds onto powdered active carbon. The activation energies of adsorption from the Langmuir isotherm parameter in the ranges of 25-40°C and 40-70°C was -2.54 and 4.38 kcal/g, respectively. The results of low activation energy also indicated that the adsorption process was a physical adsorption which was controlled by diffusion.

Key words: *Auricularia auricula*, polysaccharide, pigment decolorization, activated carbon, adsorption

서 론

흑목이 버섯(*Auricularia auricula* 또는 *Hirneola auricula*)은 이담자균 강, 목이 속의 버섯으로, 사람 귀모양에 젤리 질감을 지녔다하여 일명 Jelly ear fungus로도 유명하다(Li, 1973). 이 버섯은 고온성으로 산야의 활엽수가 씩은 고목에서 많이 볼 수 있고, 전 세계적으로 널리 분포하고 있으며, 특히, 야생으로는 중국, 한국, 일본 등 아시아 지역에서 다량으로 발견되고 있다.

자실체는 갈색 빛의 검은 색상을 띄며, 주로 중국식 음식의 소재로 널리 이용되어 왔는데(www.nul.pe.kr/mushroom, 2002), 그동안의 연구에 의하면 고혈압, 동맥경화, 당뇨병

등에 효과가 있다(Misaki et al., 1993; Cheung, 1996; Anderson et al., 1990; Kaneda & Tokuda, 1966). 하지만 아직까지 흑목이 버섯의 이러한 생리활성에 대한 유효 성분들에 대하여는 불분명한 점들이 많고 여러 측면에서 다른 버섯에 비해 비교적 알려진 바가 많지 않다.

일반적으로 고분자성의 다당은 버섯의 주요 유효 성분이며, 각종 생물활성을 지니므로 식품 및 의약품은 물론, 화장품에 이르기 까지 상품화의 적용 범위가 매우 광범위하다(Diluxio, 1983; Chihara et al., 1970; Sim et al., 2005). 흑목이 버섯의 다당도 이러한 기능성 다당의 하나로, 본 연구자들에 의한 별도의 항산화 효능실험에 의하면, 흑갈색 색소를 함유한 흑목이 버섯 다당의 항산화능은 98%로 흰목이 버섯 다당의 52%에 비해 그 효능이 약 2배나 높았다. 하지만 흑갈색의 색소 함유율이 높아 최종 제품의 색택에 영향을 주므로 그동안 널리 이용되지 못하였다. 따라서 정제 다당을 얻기 위한 이의 탈색 또는 제거 공정의 필요성이 매우 높지만, 지금까지는 주로 자실체 및 배양 균사체로부터의 다당류를 중심으로 한 생리활성이나 배양

Corresponding author: Shin-Young Lee, Department of Bioengineering and Technology, Kangwon National University, 192-1 Hyoja-dong, Chunchon-si, Gangwon 200-701, Korea
Tel: +82-33-250-6273; Fax: +82-33-243-6350
E-mail: sylee@kangwon.ac.kr
Received March 13, 2009; revised May 12, 2009; accepted May 13, 2009

조건에 관해 연구가 이루어졌을 뿐이다(Xiao et al., 2004; Hong et al., 1983; Lina et al., 1995).

흡착공정은 대표적인 탈색 방법의 하나로 흑목이 버섯의 조다당 용액으로부터 색소를 효율적으로 제거할 수 있는 가능성이 매우 높다. 특히, 산소처리로 탄소원자 사이에 수백 만개의 작은 구멍을 만들어 표면상태를 변화시킨 활성탄(activated carbon 또는 charcoal)에 의한 흡착은 산업적으로 다른 탈색제에 비해 경제적이고, 흡착 공정 후 제거가 용이한 특성을 지닌다. 또, 화학적 불활성을 지니므로 공정상 안정한 장점을 갖는다(Azeez, 2005). 그러나 흑목이 버섯의 색소의 제거에 대한 관련 보고는 거의 찾아 볼 수 없다.

따라서 본 연구에서는 흑목이 버섯으로부터 얻어진 색소 함유 다당체로부터 흑색소의 탈색제거와 이를 통한 정제 다당의 획득을 목적으로 활성탄을 이용한 흡착공정을 검토하였다. 즉, 활성탄에 의한 색소 흡착공정의 흡착능을 조사하였고, 흡착 model을 탐색하여 포함된 흡착 parameter 등을 해석하여 흡착 공정의 특성을 규명하였다.

재료 및 방법

재료

본 연구의 재료는 건조된 흑목이 버섯이며, 중국 길림성 산의 것을 직접 구입한 것을 (주)화인코로부터 제공받아 사용하였다. 건조 시료는 분쇄기(Hanil Co., HMF-390, Seoul, Korea)로 분쇄하여 분말(100 mesh)화하여 desiccator에서 보관하면서 실험에 사용하였다.

조 다당(crude polysaccharid)의 추출

흑목이 버섯 건조분말 시료로부터의 다당은 Fig. 1과 같이 추출하였다. 즉, 건조 분말(100 mesh) 시료 50 g을 증류수 1 L가 담긴 추출용기에 넣고 항온수조에서 95°C로 4시간 동안 3회 환류 추출하였다. 추출액을 12,000×g에서 20분간 원심분리(Super 25K, Hanil Science Industrial Co., Ltd., Incheon, Korea)하였으며, 상등액을 회전진공농축기(Eyela Co., N-N Series, Tokyo, Japan)로 70°C에서 1/3 정도로 농축하였다. 여기에 농축액량의 3배량 ethanol(Dae Jung Chemical & Metal Co. Ltd, Gyunggi-do, Korea, 순도 95%)을 가한 다음 침전물 또는 spatular로 휘저어 감기는 gel-like 물질을 얻었다. 이를 증류수에 재용해하고 동결 건조하여 조 다당(crude polysaccharide) 시료로 하였다. AOAC법(1996)에 따라 측정된 조다당 시료의 일반성분은 수분 11.4%, 단백질 12.5%, 지질 0.9%, 당질 69.0%, 회분 6.2%이었다.

모든 시료는 desiccator에 보관하면서 실험에 사용하였다.

흡착평형 실험

흑목이 버섯 자실체로부터 얻어낸 조다당을 증류수에 목적하는 농도(0.5-15 mg/mL)로 희석하고 조다당 용액 20 mL 당 0.5 g의 활성탄(Duksan Pure Chemicals Co., Ltd, Seoul, Korea)을 첨가하였다. 용액의 pH는 3-11로 완충용액을 조절하여 조정하였고, 온도는 항온수조를 이용하여 298-343 K에서 일정 온도를 유지하면서 실시하였다. 시료 용액은 자석교반기(Digital Hot Plate/Stirrer 046644-

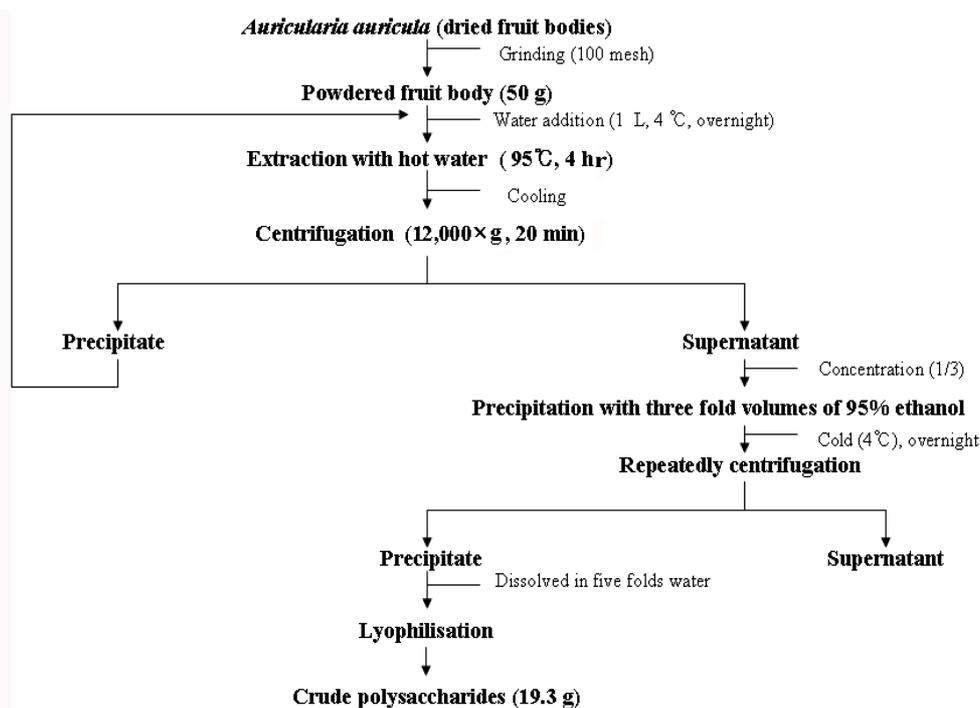


Fig. 1. Flow diagram for extraction of crude polysaccharide from fruit body of *Auricularia auricula*.

Series, Cole-Parmer, Vernon Hills Illinois, USA)를 이용하여 300 rpm으로 60분간 교반하여 평형에 도달하게 한 후, 활성탄을 원심분리하여 분리하였으며, 상등액의 흡광도를 분광광도계(Genesys 5, Milton Roy Spectronic, Rochester, NY, USA)에 의해 230 nm에서 측정하였다.

흡착속도 실험

흡착질의 농도와 흡착제의 양에 따라 각각 흡착속도 실험을 진행하였다. 먼저, 초기 시료 농도를 0.5-15 mg/mL로 변화시키면서 일정량(0.5 g)의 활성탄을 넣어 주었다. 또, 일정한 초기 시료 농도(5 mg/mL)에 대해 조 다당 용액 20 mL 당 활성탄의 양을 0.01-2 g으로 변화시켜 각각 2, 4, 8, 10, 20 및 30분 간격으로 수용액을 원심분리하였고, 상등액의 흡광도를 230 nm에서 측정하였다. 이때, 용액의 pH 및 온도는 흡착평형 실험을 통해 얻어 낸 최적의 pH (pH 7) 및 온도(40°C)에서 수행하였으며, 교반 속도는 자석 교반기를 이용하여 300 rpm으로 유지하였다.

색소 물질의 흡착 효율과 다당의 정제율

흑목이 버섯 자실체로부터 얻어낸 조다당을 일정농도 (3 mg/mL) 로 희석한 후, 용량을 5, 10, 20, 30, 40 및 50 mL로 변화시키고, 여기에 각각 0.5 g의 활성탄 (500 μ m mesh size, powder)을 넣었다. 이때, 용액의 pH와 온도는 흡착평형 실험을 통해 얻어낸 최적의 pH(pH 7.0)와 온도 (40°C)에서 수행하였다. 자석교반기를 이용하여 300 rpm으로 60분간 교반하여 평형에 도달하게 한 후, 원심분리하여 활성탄을 분리해내고 상등액을 취하여 분광광도계(Milton Roy)로 230 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 흡착 효율은 식 (1)에 의해 잔존 색소강도로 나타내었고, 색소성분을 제거한 후의 다당 정제율은 식 (2)에 의하여 계산하였다.

Remaining color intensity(%) =

$$\frac{A_{230} \text{ of initial sample solution before adsorption}}{A_{230} \text{ of final sample solution after adsorption}} \times 100 \quad (1)$$

Fold purification of polysaccharide =

$$\frac{\text{Polysaccharide content after adsorption}}{\text{Polysaccharide content before adsorption}} \quad (2)$$

이 때, 색소물질의 함량은 흑목이 버섯 자실체 다당을 농도별(0.1-5 mg/mL)로 준비하여 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer, Varian Cary1E, Varian, Victoria, Australia)로 200-400 nm까지 파장을 변화시키면서 scanning 하였고, 그 결과 최대 흡수파장을 나타낸 230 nm에서의 흡광도를 색소의 함량 또는 강도로 나타내었다. 또, 다당의 함량은 Ebarandu et al.(2005)의 비색법에 따라 glucomannan의 함량으로 측정하였다. 즉, 400 μ L의 시료를 1회용 유리 배양관에 옮기고, 각 관에 4 mL의 Congo red(sodium 4,4'-diphenyl-

2,2'-dialzo-bis-1-naphthalamino-4-sulfonate, Showa Chemicals Inc., Tokyo, Japan) 시약을 첨가한 후 vortexing하여 혼합하였다. 이 혼합물을 실온에서 20분간 방치한 후, 이의 흡광도를 540 nm에서 측정(Genesys 5)하였다. 이때, 다당의 함량은 동결건조하여 얻은 알로에 표준 다당(aloe standard polysaccharide)을 사용한 표준곡선으로부터 구하였다.

결과 및 고찰

UV 흡수 스펙트럼 특성

흑목이 버섯 자실체로부터 열수추출 및 에탄올 침전으로 얻은 각 조다당은 흑갈색 색소를 함유하였다. 이들 흑갈색 색소를 함유한 조다당 수용액의 UV 흡수스펙트럼 특성을 조사할 목적으로 여러 농도 범위(0.1-5 mg/mL)의 시료 용액에 대해 200-400 nm에서의 흡광도를 주사(scanning)하여 UV 흡수스펙트럼을 얻었으며, 그 결과는 Fig. 2와 같다.

낮은 농도 범위(0.1-1 mg/mL)에서는 말단기 흡수만을 보였다. 하지만 이보다 농도가 높아지면 농도 증가에 따라 red shift 현상을 보이면서 210-240 nm에서의 최대흡수 peak 와 260-280 nm에서도 shoulder를 나타내었다. 이는 갈색 또는 흑색 색소의 흡수파장과 거의 일치하는 것으로, 특히 흑색소인 melanin pigment의 흡수파장 형태와 비교적 잘 일치하였다(Bell & Wheeler, 1986; Ruan et al, 2002). 특히, 흑색의 강도가 진해짐에 따라 평균 230 및 270 nm 부근에서 최대 흡수 peak 및 shoulder 현상이 나타났으므로 이들 파장에서의 흡광도 값과 색소농도와의 관계를 알아보기 위해 시료 농도에 따른 흡광도를 조사하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

시료 농도와 흡광도는 $R^2=0.9939-0.9943$ 의 매우 양호한 직선관계가 성립하여 230 또는 270 nm에서의 흡광도 값이 색소 물질의 상대적인 농도 측정의 표준곡선으로 사용할 수 있음을 보였다. 실제로 Fig. 4에서 보는 바와 같이

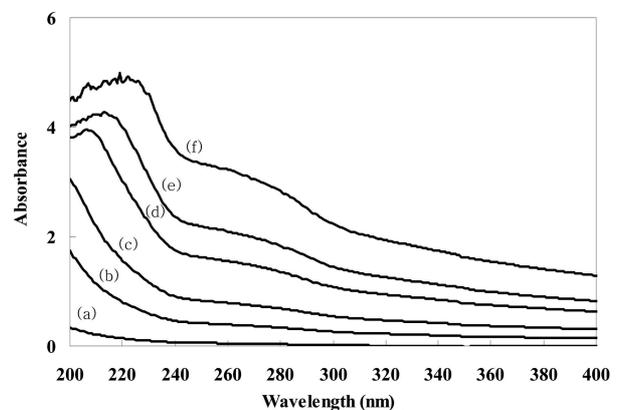


Fig. 2. UV absorption spectra of polysaccharide extracted by hot water from fruit bodies of *Auricularia auricula*.

(a): 0.1 mg/mL, (b): 0.5 mg/mL, (c): 1 mg/mL, (d): 2 mg/mL, (e): 3 mg/mL, (f): 5 mg/mL.

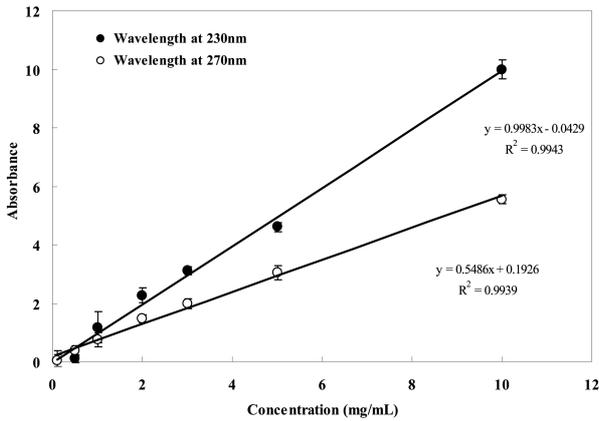


Fig. 3. Standard curves for measurement of color intensity of pigment at 230 and 270 nm.

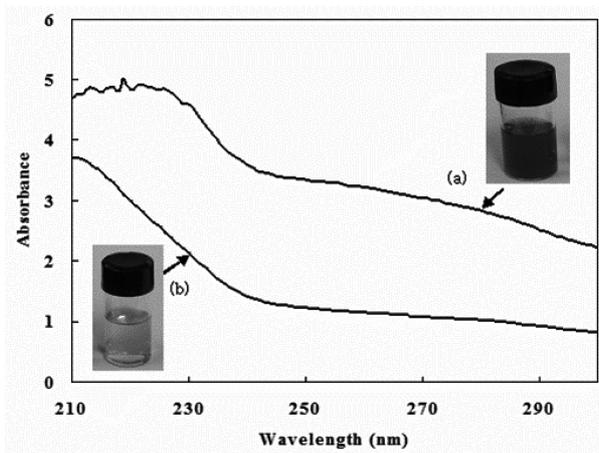


Fig. 4. UV absorption spectra and colors of crude polysaccharide solution with and without charcoal treatment (5 mg/mL sample concentration).

(a) : crude polysaccharide solution, (b) charcoal treated polysaccharide solution.

색소물질을 함유한 조다당 수용액과 이로부터 색소 물질을 제거한 조다당 수용액의 UV 흡수스펙트럼을 조사한 결과, 230 nm에서의 흡수 peak가 색소 제거로 사라지면서 탈색 되었으므로 230 nm에서 흡광도를 측정함으로써 색소물질의 농도 측정이 가능한 것으로 판단하였고, 이하의 실험에 사용하였다.

pH의 영향

흡착은 용액의 pH 변화에 영향을 받으므로 서로 다른 pH 값에서의 활성탄에 의한 흑목이 버섯 자실체 조다당용액의 색소성분의 흡착능력을 조사하였으며, 그 결과는 Fig. 5와 같다.

흡착능력은 pH 증가에 따라 급격히 증가하고, pH 7.0에서 최대값(358.29 mg/g)을 보였으며, 이후 이 수준을 유지하였다. Iqbal & Ashiq (2007)은 활성탄에 의한 각종 색소 수용액으로부터 색소의 흡착연구에서 수소이온 농도(pH)는

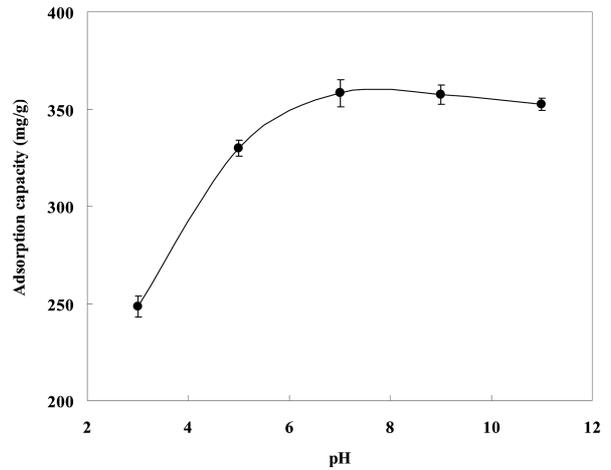


Fig. 5. Effect of initial pH on the adsorption capacity.

Adsorption capacity was obtained under initial sample concentration of 15 mg/mL, activated carbon of 0.5 g, agitation speed of 300 rpm and temperature of 25°C.

색소의 이온화 정도 및 흡착제의 표면 성질에 영향을 준다고 하였는데, methylene blue와 malachite green 색소의 흡착은 pH에 따라 증가하였으며, 이것은 이들 색소의 (+) 전하에 기인한다고 하여 본 연구 결과와 유사하였다. Minamisawa et al.(2004)과 Kim et al.(2005)도 중금속의 흡착은 pH의 증가에 따라 흡착능이 증가한다고 보고하였다. 그러므로 본 색소의 경우도 pH 증가에 따라 흡착능이 증가한 것은 낮은 pH 범위에서는 H⁺에 의해 활성탄 주변이 (+) 전하를 띄게 되면서, 색소성분의 결합부위의 결합이 방해되기 때문인 것으로 생각되었다. 반면, 높은 pH 범위에서는 OH⁻에 의해 (-) 전하를 띄게 되어 흡착능력이 증가한 것으로 볼 수 있으며, pH 7.0 이상에서는 활성탄 결합부위가 더 이상 유리상태로 존재하지 않기 때문에 pH가 증가하더라도 흡착능이 동일하게 나타난 것으로 생각되었다.

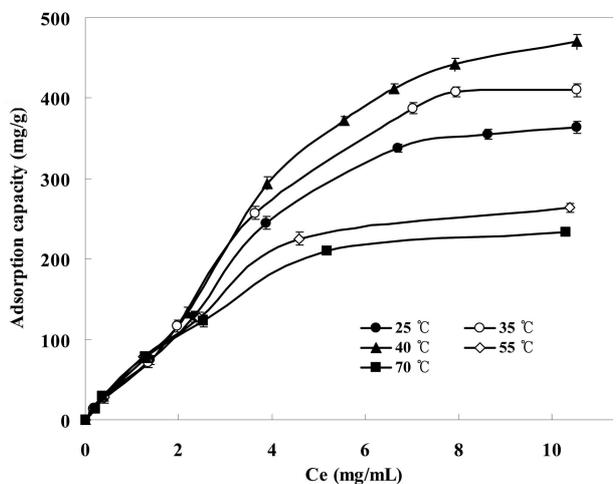


Fig. 6. Adsorption equilibrium isotherm of pigment at different temperatures (pH 7.0).

흡착 평형

조다당에 잔존하는 흑갈색 색소 성분의 평형 흡착량을 조사하기 위해 여러 온도에서 활성탄에 의한 등온흡착평형 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

용액 중 흡착용질의 농도(C_e)와 흡착제에 흡착된 용질량(q)의 등온흡착평형관계는 온도에 상관없이 모두 C_e 의 증가에 따라 q 값이 서서히 증가하다가 일정한 평형값에 도달하는 전형적인 hyperbolic한 형태를 나타내었다. 또, 온도가 증가함에 따라 25-40°C까지는 평형 q 값이 증가하는 경향이었으나, 40°C 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 보여, 온도 의존성이 다름을 보였다.

본 평형 실험 자료의 분석을 위해 다음 식 (3)과 (4)의 Langmuir와 Freundlich 등온식을 각각 적용하였다.

$$\text{Langmuir equation : } q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich equation : } q = K C_e^{1/n} \quad (4)$$

여기서, q 는 흡착제의 단위 질량당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g)이고, q_m 은 흡착량(mg/g)을 의미하며, C_e 는 평형농도, b , k 및 n 은 각각 흡착 parameter이다.

두 model 식을 적용하여 각 온도에서 얻은 parameter 값들은 Table 1과 같다.

본 흡착평형 data는 각 온도에서 모두 회귀계수(R^2) 값이 0.9849-0.9990 범위로 두 모델식에 적합하였다. 하지만 R^2 값은 전반적으로 각 온도에서 Freundlich식보다는 Langmuir식에서 더 높아서 Langmuir식에 더 잘 따름을 보였고, 따라서 활성탄 표면에 조다당의 색소 성분이 단분자층을 형성하여 흡착됨을 알 수 있었다(Nassar & Magdy, 1997).

한편, Langmuir 등온흡착식의 등온흡착 형태의 지표인 평형 parameter R_L 값을 다음 식에 의해서 구하였다(Weber & Chakkravorti, 1974).

$$R_L = 1/(1+b C_e) \quad (5)$$

모든 온도 구간에서 R_L 값은 0.355-0.504로 0보다 크고 1보다 작은 값을 나타내어 favorable adsorption type임을 알 수 있었다.

온도의 영향

온도는 용액의 pH와 더불어 흡착능에 큰 영향을 미치며, Table 1에 나타낸 Langmuir 식의 parameter인 b 값을 이용하여, 다음 식 (6)의 Arrhenius equation에 의해 온도의 영향을 알아 볼 수 있다.

$$\log b = \log A - E_a / RT \quad (6)$$

여기서 A 는 Arrhenius equation 상수, E_a (kcal/g)는 활성화 에너지, R 은 기체상수이며, T 는 절대온도(K)를 나타낸다.

여러 온도에서 계산된 b 값으로부터 $\log b$ 와 $1/T$ 을 도시한 결과는 Fig. 7과 같다. 40°C를 중심으로 기울기가 서로 다른 반대의 직선관계를 나타내었다. 이는 흡착의 기작이 이 온도에서 변화됨을 의미하며, 따라서 색소 성분의 흡착이 40°C 이하의 온도범위에서는 온도상승에 따라 증가하지만, 40°C 이상에서는 감소함을 나타내었다. 아마도 이는 몇몇 다당에서 보고된 바와 같이 이 온도 범위에서 다당의 입체시슬구조가 변화하고, 유동학적 성질이 변화하는 것과 관련되는 것으로 보인다(Tako et al., 1977). 직선의 각 기울기로부터 활성화 에너지를 구한 결과는 Table 2와 같다.

40°C 이하의 온도범위에서는 2.54 kcal/g이었고, 그 이상의 온도범위에서는 4.38 kcal/g으로 저온보다 고온영역에서 온도변화에 더 민감함을 알 수 있었으며(Ho et al., 2000; Dogan & Alkan, 2003), 활성화 에너지가 비교적 낮은 값 범위이어서 반응이 빠르게 일어나며, 확산에 의해 조절되는 물리적 흡착 공정인 것으로 판단되었다(Sag & Kutsal, 2001).

Table 1. Parameters in isotherm equations for the adsorption of brownish dark colored compounds on activated carbon at different temperatures

Adsorption isotherm	Adsorption parameter	Temperature (K)				
		298	308	313	328	343
Langmuir	q_m (mg/g)	384.62±3.24	454.55±2.91	500.00±1.22	333.33±3.11	285.71±2.01
	K_L (mg/g)	4.73±0.05	5.46±0.16	5.80±0.10	4.13±0.08	3.14±0.10
	b	0.21±0.04	0.18±0.02	0.17±0.01	0.24±0.03	0.32±0.02
	R^2	0.9976±0.012	0.9963±0.003	0.9977±0.002	0.9989±0.015	0.9975±0.013
Freundlich	K_f (mg/g)	0.26±0.01	0.26±0.02	0.26±0.05	0.25±0.02	0.25±0.03
	$1/n$	0.89±0.03	0.93±0.02	0.88±0.04	0.85±0.02	0.82±0.01
	R^2	0.991±0.031	0.9849±0.013	0.9962±0.012	0.999±0.015	0.9859±0.004

q_m : Equilibrium amount adsorbed on the charcoal, (mg/g)

K_L : Langmuir constant related to the adsorption capacity, (mg/g)

b : Langmuir constant related to the energy of adsorption

K_f : Freundlich constant related to the adsorption capacity, (mg/g)

n : Freundlich constant related to the adsorption intensity

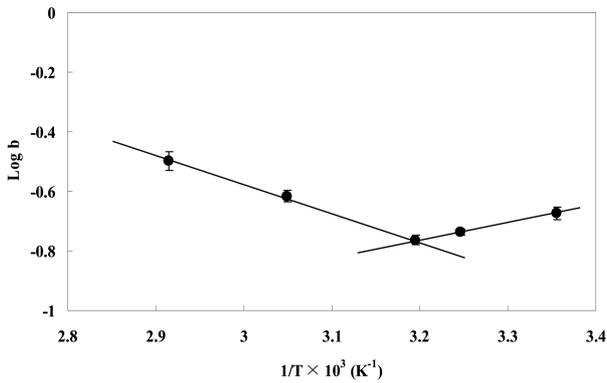


Fig. 7. Arrhenius plot for log b of pigment solution.

Table 2. The values of adsorption heat, constant and regression coefficients for *A. auricula* pigment

Sample	Activation energy (kcal/g)	R ²
Pigment from <i>A. auricula</i>	Lower temp. range (25~40°C)	-2.54±0.25 0.9995±0.015
	Higher temp. range (40~70°C)	4.38±0.31 0.9988±0.005

색소흡착 및 다당 정제 효율에 미치는 활성탄 농도의 영향
 활성탄의 흡착효율을 알아보기 위하여 활성탄 농도에 따른 활성탄에 흡착된 후 남아있는 색소의 선택강도 값을 측정하고, 식 (1)에 의해 흡착효율을 산출하였으며, 색소 제거로 인한 시료의 다당 정제효율을 식 (2)에 의해 산출하여 Fig. 8에 함께 나타내었다.

활성탄의 농도가 16.7 mg/mL sample solution (concentration = 3 mg/mL)으로 증가함에 따라 시료용액에 남아있는 색소의 선택강도 값은 급속히 감소하였으며, 이후 그 수준을 유지하였다. 반면, 대응하는 활성탄 농도에서 다당 정제율도 증가하고, 이후 그 값을 유지하였다. 따라서 조다당 용액 1 mL당 16.7 mg의 활성탄 농도에서 최대의 흡착효율 및 다당 정제율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 이때의 흡착효율은 약 80%이었으며, 다당의 정제율은 약 1.25배 향상되었고, 따라서 색소성분은 활성탄에 효율적으로 선택 흡착됨을 알 수 있었다.

색소흡착의 동력학적 해석

색소성분의 흡착동력학을 알아보기 위해 색소성분의 흡착능에 미치는 초기 시료농도(1, 3, 5, 10 및 15 mg/mL)와 흡착제인 활성탄 양(0.1, 0.5, 1, 1.5 및 2 g)의 영향을 반응시간의 함수로서 조사하였으며, 그 결과는 각각 Fig. 9 및 10과 같다.

초기 시료농도에 따른 색소성분의 흡착능의 경시변화는 Fig. 9에서 보는 바와 같이, 시료 농도에 따라 반응 1-2분 사이에 급격히 증가하였고, 이후 서서히 증가하여 4-10분

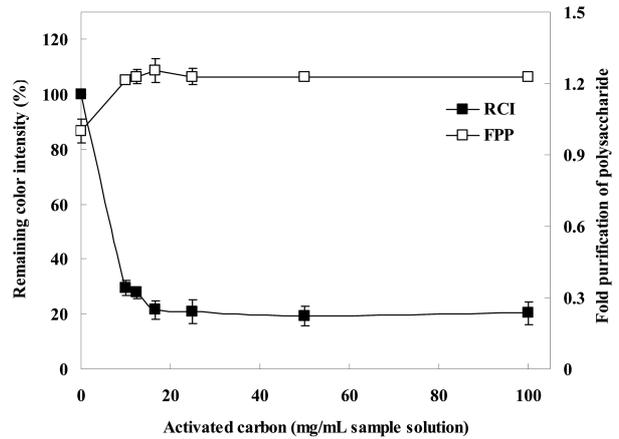


Fig. 8. Effect of activated carbon remaining color intensity (RCI) and fold purification of polysaccharide (FPP) at 40 and pH 7.0.

에 평형에 도달하였다. 초기 시료농도 1 mg/mL 농도에서의 평형 흡착능은 26.95 mg/g이었으나 농도의 증가에 따라 크게 증가하여 15 mg/mL의 시료농도에서는 337.86 mg/g의 흡착능을 보임으로써 시료 농도의 영향이 매우 컸다. 또, 시료 농도의 증가에 따라 흡착능이 평형에 도달하는 시간도 미미하나 대체로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 10은 흡착능에 미치는 활성탄 양의 영향을 살펴본 것으로, 이 때 시료의 농도는 3 mg/mL이었다. 시료농도와 마찬가지로 빠르게 반응이 일어나 활성탄의 양에 따라 4-10분에 평형에 도달하였다. 그러나 평형 흡착능은 시료 농도와는 달리, 활성탄 양이 증가할수록 급격히 감소하는 경향을 보여 0.1 g의 활성탄 양에서는 92.46 mg/g이었으나 2.0 g에서는 19.66 mg/g으로 약 1/5 수준으로 감소하였다. 따라서 활성탄에 의한 색소의 흡착은 비교적 10분 이내의 빠른 시간 내에 평형에 도달함을 알 수 있었으며, 시료 농도와 활성탄 양의 적정 수준이 매우 큰 영향을 미침을 확

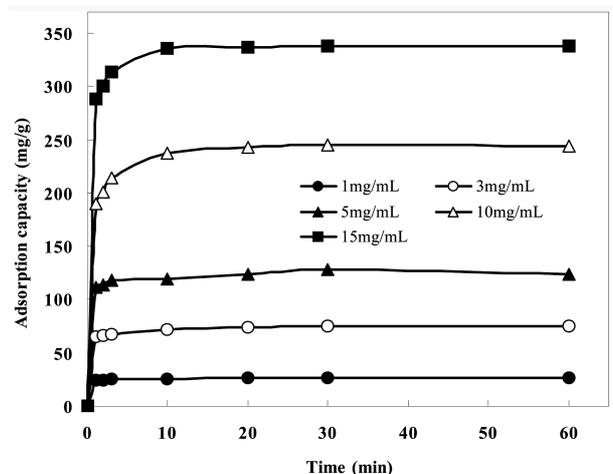


Fig. 9. Changes of adsorption capacity of pigment depend on the sample concentrations during time course (activated carbon of 0.5 g and pH 7.0).

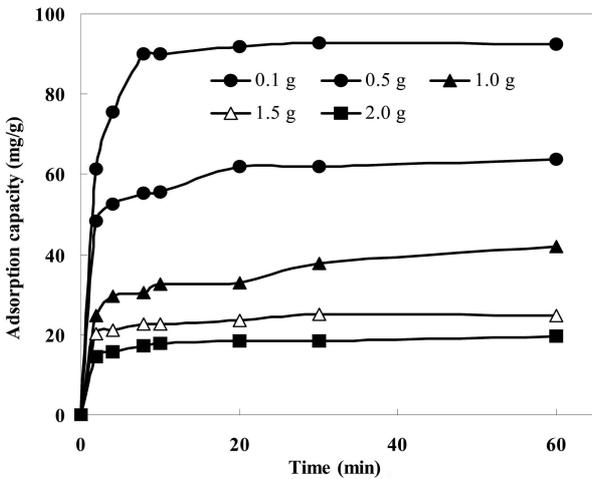
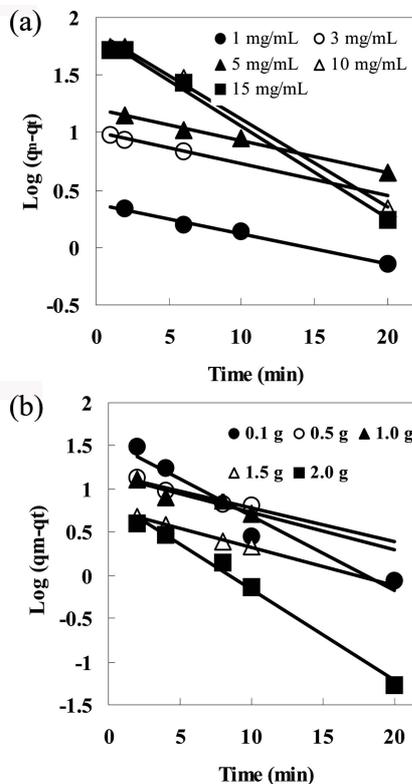


Fig. 10. Changes of adsorption capacity of pigment depend on the amounts of activated carbon during time course (sample concentration of 3 mg/mL and pH 7.0).

인하였다.

한편, 색소 흡착 동력학의 상세한 분석을 위해 실험적 자료를 다음의 pseudo 1st order와 2nd order kinetic model에 적용하였다(Ho & Mckay, 1998; Gokmen & Serpen, 2002).

$$\text{Pseudo first-order equation : } \log(q_{eq} - q_t) = \log q_{eq} - \frac{k_1}{2.303}t$$



$$\text{Pseudo second-order equation : } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}t$$

여기서 q_{eq} 와 q_t 는 각각 평형시간 및 임의 시간 t 에서의 색소의 흡착량(mg/g)이고, K_1 및 K_2 는 각각 1차 속도상수 (1/min) 및 2차 속도상수(g/mg · min)이다.

서로 다른 시료 농도 및 활성탄 양에 따른 흡착능 자료에 대해 이들 kinetic model의 적합성을 검토하기 위해 $\log(q_{eq} - q_t)$ vs. t 및 t/q_t vs. t 를 도시한 결과는 Fig. 11과 같다.

모든 실험구에서 직선관계를 보여 pseudo 1st order와 2nd order model로 나타낼 수 있음을 보였다. 하지만 각 모델의 parameter 값을 구하여 나타낸 Table 3을 보면 R^2 값은 시료농도나 활성탄 양에 대해서 모두 2nd order model이 pseudo 1st order model의 값보다 높게 나와서 2차 속도 모델식이 더 적합성이 높음을 보였다.

따라서 본 실험의 흑목이 버섯으로부터 얻은 흑갈색 색소 함유 조다당 용액의 활성탄에 의한 색소 흡착공정은 2nd order reaction임을 확인 할수 있었으며, 이로부터 구한 평형 흡착량의 계산값은 실험값과 잘 일치하였다.

요 약

흑목이 버섯의 자실체로부터 열수추출에 의해 흑갈색 색소를 함유한 조다당(crude polysaccharide)을 분획하였고,

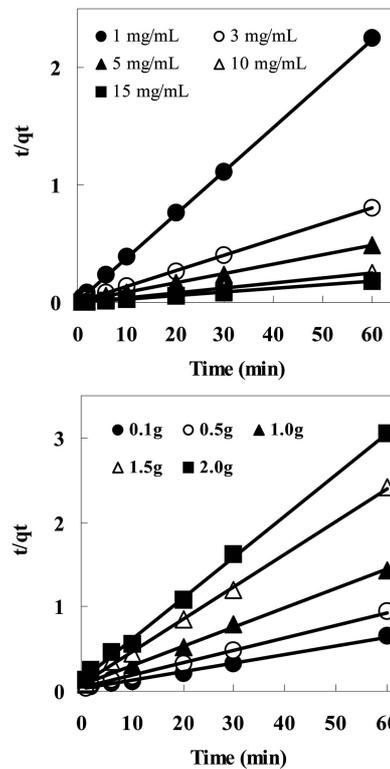


Fig. 11. $\text{Log}(q_m - q_t)$ vs. t plot and t/q_t vs. t plot for the 1st order 2nd order kinetic models depend on the initial sample concentrations (a) and amounts of activated carbon (b).

Table 3. Comparison of the 1st order and 2nd order rate constants for different initial concentrations and amounts of activated carbon

Adsorption Condition		1st-order kinetic model			2nd-order kinetic model			q _{eq,exp} * (mg/g)
		K ₁ ×10 ⁻² (min ⁻¹)	q _{eq} (mg/g)	R ²	K ₂ ×10 ⁻² (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{eq} (mg/g)	R ²	
Initial concentration (mg/mL)	1	5.96±0.13	2.38±0.21	0.9909±0.016	13.57±0.24	26.88±2.11	0.9999±0.003	26.95±0.41
	3	6.26±0.24	10.01±0.09	0.9898±0.012	3.85±0.17	75.19±4.15	0.9999±0.002	74.58±1.25
	5	6.33±0.15	15.94±0.10	0.9926±0.007	5.82±0.22	125.00±5.57	0.9993±0.001	128.40±3.70
	10	17.55±0.27	75.20±0.23	0.9943±0.006	0.80±0.02	250.00±8.69	0.9999±0.003	244.98±2.47
	15	18.42±0.16	76.56±0.15	0.9956±0.024	1.05±0.01	344.83±7.64	1.0000±0.002	337.86±4.30
Amount of activated carbon (g)	0.1	19.90±0.17	35.94±0.26	0.9443±0.006	0.54±0.08	96.15±2.52	0.9981±0.002	92.46±0.58
	0.5	9.03±0.23	14.97±0.15	0.9291±0.003	0.61±0.04	66.67±3.43	0.9987±0.005	63.75±0.27
	1	9.79±0.50	14.24±0.15	0.8842±0.008	0.64±0.03	44.05±1.13	0.9984±0.006	41.98±0.53
	1.5	10.02±0.72	5.75±0.73	0.9851±0.012	1.84±0.03	25.84±1.19	0.9985±0.002	24.77±0.31
	2	24.41±0.30	7.88±0.90	0.9918±0.016	1.91±0.07	20.45±1.20	0.9986±0.001	19.66±0.10

*q_{eq,exp} : Experimental data about equilibrium amount adsorbed on the charcoal, (mg/g)

이 조다당 분획의 흑갈색 색소 성분을 탈색 제거하기 위해 활성탄을 이용한 흡착공정을 검토하였다. 흡착 평형은 10 분 이내의 빠른 시간에 도달하였으며, 최적의 흡착 조건은 pH 7.0 및 온도 40°C에서 조다당 용액 1 mL당 활성탄 16.7 mg을 첨가하였을 때 얻어졌다. 이 때의 최대 흡착효율은 약 80%이었고, 색소 성분의 제거로 다당은 정제되어 1.25배의 정제율을 나타내었다.

한편, 활성탄에 의한 색소의 등온흡착은 Langmuir 등온식에 따랐으며, 흡착속도는 2nd order model 식으로 나타낼 수 있었다. 또, 흡착은 확산을 통해 조절되는 물리적 흡착공정인 것으로 나타났다. 흑목이 버섯 조다당으로부터의 활성탄에 의한 색소흡착 공정은 그동안 보고된 바 없으며, 경제적이고 간편하여 향후 흑목이 버섯 조다당의 색소 제거와 정제 및 이에 의한 다당 정제공정으로서의 가능성이 있는 것으로 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단에서 시행한 지혁혁신인력양성사업(2007-2010)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

AOAC. Official method of analysis of AOAC Intl. 16th ed. method 991.43. 1995. Association of official analytical chemists, Arlington, VA, USA.
 Anderson JW, Deakins DA, Floore TL, Smith BM, Whitis SE. 1990. Dietary fiber and coronary heart disease. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 29: 95-147.
 Azeez OS. 2005. Decolourization of gum arabic using activated charcoal. Leonardo J. Sci. 7: 23-32.
 Bell AA, Wheeler MH. 1986. Biosynthesis and functions of fungal melanins. Annu. Rev. Phytopathol. 24: 411-451.

Cheung PCK. 1996. Dietary fiber content and composition of some edible fungi determined by two methods of analysis. J. Sci. Food Agric. 73: 255-260.
 Chihara G, Hamuro J, Maeda Y, Arai Y, Fukuoka F. 1970. Fractionation and purification of the polysaccharides with marked antitumor activity, especially Lentinan from *Lentinus edodes*(Berk) Sing(an edible mushroom). Cancer Res. 30: 2776-2781.
 Diluxio NR. 1983. Immunopharmacology of glucan: a broad spectrum enhancer of host defense mechanisms. Trends Pharmacol. Sci. 4: 334-347.
 Dogan M, Alkan M. 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere 50: 37-42.
 Gokmen V, Serpen A. 2002. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of dark colored compounds from apple juice using adsorbent resin. J. Food Eng. 53: 221-227.
 Hong JS, Kwon YJ, Jung GT. 1983. Studies on basidiomycetes (2) - production of mushroom mycelium (*Pleurotus ostreatus* and *Auricularia auricula-judea*) in shaking culture-. Korean J. Mycol. 11: 1-7.
 Ho YS, Mckay G. 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70: 115-124.
 Iqbal MJ, Ashiq MN. 2007. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. J. Hazard. Mater. B139: 57-66.
 Kadirvelu K, Namasivayam C. 2003. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. Adv. Environ. Res. 7: 471-478.
 Kaneda T, Tokuda S. 1966. Effects of various mushroom preparations on cholesterol levels in rats. J. Nutr. 90: 371-376.
 Kim TY, Park SK, Cho SY, Kim HB, Kang Y, Kim SD, Kim SJ. 2005. Adsorption of heavy metals by brewery biomass. Korean J. Chem. Eng. 22(1): 91-98.
 Lina Z, Liqun Y, Qiong D, Xianfeng C. 1995. Studies on molecular weights of polysaccharides of *Auricularia auricula-judea*. Carbohydr. Res. 270: 1-10.
 Li SC. 1973. Chinese Medicinal Herbs (translated by Smith FP, Stuart GA). Georgetown Press, San Francisco, USA., p. 272.
 Minamisava M, Minamisaya H, Yoshida S, Takai N. 2004. Adsorption behavior of heavy metals on biomaterials. J. Agr. Food Chem. 52: 5606-5611.

- Misaki A, Kishida E, Kakuta M, Tabata K. 1993. Antitumor fungal (1→3)- β -D-glucans: structural diversity and effects of chemical modifications. In: Proceedings of 204th ACS Symposium on Industrial Polysaccharides. Washington, USA, pp. 116-129.
- Nassar MM, Magdy YH. 1997. Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles. Chem. Eng. J. 66: 223-226.
- Ruan L, Huang Y, Zhang G, Yu D, Ping S. 2002. Expression of the mel gene from *Pseudomonas maltophilia* in *Bacillus thuringiensis*. Lett. Appl. Microbiol. 34(4): 244-248.
- Sim GS, Bae JT, Lee DH, Ki JH, Lee BC, Choe TB. 2005. Effect on inhibition of matrix metalloproteinase-1 in human dermal fibroblasts by production of exopolysaccharide from mycelial culture of *Grifola frondosa*. Korean J. Soc. Cosmet. 31: 161-167.
- Tako M, Nomura D, Nagahama T. 1977. Non newtonian flow and dynamic viscoelasticity of xanthan gum. J. Agr. Chem. Soc. JPN. 51(8): 513-518
- Weber TW, Chakkravorti RK. 1974. Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. AIChE J. 20: 228-238.
- Xiao C, Zhang KC. 2004. Medium optimization for extracellular polysaccharide production by submerged fermentation of *Auricularia auricula*. Journal of Wuxi University of Light Industry 23: 23-26.