

프탈로시아닌-키토산 유도체의 유해물질 흡착특성

박봉수, 정용식, 이근완*, 박병기

전북대학교 섬유공학과, *산업자원부 기술표준원

1. 서론

프탈로시아닌 유도체들은 근래에 널리 사용되는 색소 중의 하나로서, 선명한 색조를 지니며, 열, 빛, 알칼리, 산 등에 안정하여 각종 염료나 안료로 널리 쓰이게 되었다. 또한 클로로필이나 헤모글로빈 등의 포르피린착염과 유사한 구조를 가져 많은 연구가 행하여지고 있다.

Mutagen이란 3 개 이상의 방향족 환으로 구성되어 있는 2 차원 구조를 가지는 물질로 육류의 탄 부분이나, 흡연자의 소변, 강물에서 검출될 수 있으며, 직접적인 작용 외에 생체 내의 생화학적 과정을 통하여 돌연변이를 유발하는 일이 많고 암을 유발시킬 수 있어 사용이 금지된 물질이다. Hayatsu 등의 연구에 의하면 구리 프탈로시아닌 유도체를 면섬유에 염색하여 이를 'blue cotton'이라 명명하고 2 차원이 구조를 가지는 mutagen들을 blue cotton에 흡착시켜 구리 프탈로시아닌 유도체의 mutagen 흡착성을 보고한바 있다.

키토산의 원료는 주로 해양에서 얻을 수 있고 그 생산량도 연간 1000억 톤 정도로 무한한 생물자원으로 존재하는 인체에 무해한 천연고분자로 항균, 항곰팡이성, 생분해성, 생체친화성, 응집작용, 중금속 흡착작용 등 많은 기능을 보유하고 있다. 키토산은 glucosamine pyranose환 1 개당 1 개의 아미노기와 2 개의 히드록시기가 존재하고 있어 중금속과 킬레이트의 형성이 가능하여 중금속 흡착제로 사용될 수 있다.

본 연구에서는 vinylsulfone계의 반응성 작용기를 갖는 구리 프탈로시아닌 유도체를 키토산 섬유에 염색하여 프탈로시아닌-키토산 유도체를 제조하고, mutagen 및 중금속과 같은 유해물질의 흡착성을 검토하여 유해물질 흡착 필터로서의 가능성을 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 1.8 denier의 레이온과 키토산 섬유를 사용하였고, 프탈로시아닌계 염료로 vinylsulfone계 반응염료인 C. I. Reactive Blue 21(SUNZOL TURQUOISE BLUE G, 오염산

염)을 사용하였으며, 그 구조는 **Figure 1**과 같다. Mutagen으로 benzo[a]pyrene과 xanthotoxin(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)을 사용하였고, 전이금속으로 potassium dichromate와 nikel acetate(삼전순약)을 정제 없이 그대로 사용하였다.

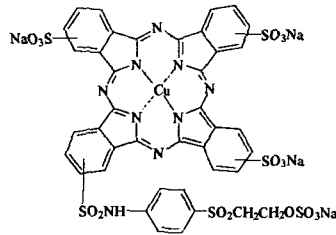
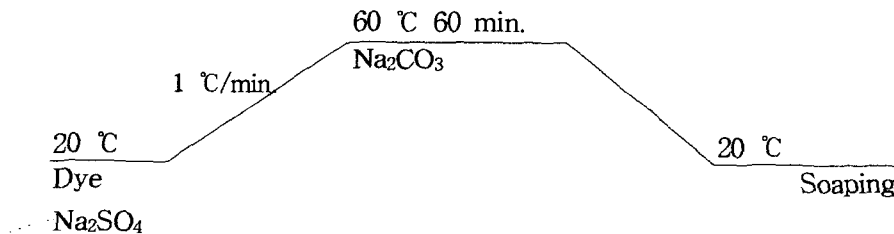


Figure 1. Chemical structure of C. I. Reactive Blue 21

2.2 염색

레이온 섬유와 키토산 섬유를 IR 염색기(대림 스타릿)를 사용하여 염료농도 12 % o.w.f., 50 g/l Na₂SO₄, 20 g/l Na₂CO₃, 액비 20:1로 아래 **Scheme 1**과 같은 조건으로 염색하였으며, 염색 후 1 g/l의 Triton X-100으로 60 °C에서 30 분간 soaping하여, blue rayon과 blue chitosan을 제조하였다.



Scheme 1. Dyeing process.

2.3. 유해물질 흡착

Mutagen 및 중금속이 포함된 1 % NaCl 용액 100 ml에 0.5 g의 blue-rayon과 blue-chitosan을 첨가하고 1 시간동안 상온에서 교반하였다.

2.4. 분석

2.4.1 염료의 염착률과 고착률

UV/visible spectrophotometer(Unicam)를 사용하여 염색전후의 염액의 흡광도를 측정하여 염료의 염착률을 구하였고, 염액, 염색 후 잔액, soaping 액의 흡광도를 측정하여 염료의 고착률을 구하였다.

2.4.2 FT-IR의 측정

Nicolet사의 MAGNA-IR 560 Spectrophotometer를 사용하여 분해능 4cm^{-1} , scan number 32로 하여 ATR법으로 키토산 섬유와 염색된 키토산 섬유의 흡수 스펙트럼을 얻었으며 subtraction 방법으로 두 스펙트럼의 차이를 분석하였다.

2.4.3 유해물질 흡착률 측정

UV/visible spectrophotometer(Unicam)를 사용하여 교반 전후 용액의 흡광도를 측정하여 mutagen의 흡착률을 구하였고, 중금속의 흡착률은 Eriochrome Black T를 사용하여 교반 전후 용액의 금속과 착체를 형성시킨 후 흡광도를 측정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에는 C. I. Reactive Blue 21의 레이온과 키토산 섬유에 대한 염착률과 고착률을 나타내었다. 레이온과 비교하여 키토산 섬유에는 많은 양의 염료가 고착된 것을 알 수 있으며, 이는 키토산에 셀룰로오스계 섬유와 달리 아미노기가 존재하여 음이온성의 반응염료가 친화성이 높은 것에 기인한다고 판단된다.

Table 1. Exhaustion and fixation of dye on the rayon and the chitosan fiber

	Exhaustion (%)	Fixation (%)
Rayon	72	58
Chitosan fiber	99	93

Figure 2에는 키토산 섬유 및 염색된 키토산 섬유의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 프탈로시아닌의 방향족 환에 의한 피크가 900cm^{-1} 부근에서 나타났으며, Figure 3은 blue chitosan에서 키토산 섬유의 스펙트럼을 subtract한 것으로 C-N 피크가 1100cm^{-1} 부근에서 C-O-C 피크가 1000cm^{-1} 부근에서 나타난 것으로 볼 때 프탈로시아닌계 반응 염료가 키토산 섬유의 히드록시기 뿐만아니라 아미노기에도 반응하여 고착된 것을 확인할 수 있었다.

Table 2에는 blue chitosan과 blue rayon, 키토산 섬유의 mutagen과 금속이온에 대한 흡착률을 나타내었다. Blue chitosan의 경우 mutagen과 금속이온 모두 높은 흡착률을 나타내었고, blue rayon의 경우는 mutagen에 대해서는 높은 흡착률을 나타내었지만 금속이온에 대해서는 낮은 흡착률을 나타내었다. 키토산 섬유의 경우에는 금속이온에 대해서 blue chitosan 보다 약간 높은 흡착률을 보였는데 이는 염색시 키토산의 아미노기가 프탈로시아

년 염료에 의해서 일부 치환되는 것에 기인한다고 생각된다.

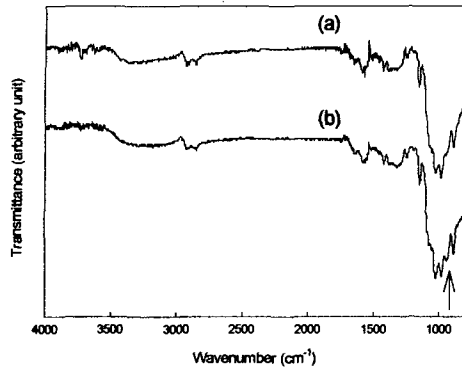


Figure 2. FT-IR spectra of chitosan fiber(a) and blue chitosan fiber(b).

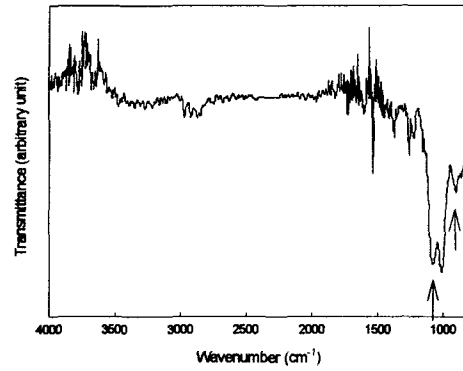


Figure 3. Subtracted FT-IR spectrum of blue chitosan fiber from chitosan fiber.

Table 2. Adsorption of mutagen and metal ion on the blue chitosan, chitosan, and blue rayon

Compound	Concentration	Adsorbed to blue chitosan (%)	Adsorbed to chitosan fiber (%)	Adsorbed to blue Rayon (%)
Benzo[a]pyrene	0.2 ($\times 10^{-6}$ M)	96	56	92
Xanthotoxin	1 ($\times 10^{-6}$ M)	95	42	74
Potassium dichromate	1 (%)	57.2	61.5	14.4
Nikel acetate	1 (%)	64.5	66.8	11.5

4. 참고 문헌

1. H. Hayatsu, T. Oka, A. Wakata, Y. Ohara, T. Hayatsu, H. Kobayashi and S. Arimoto, *Mutation Res.*, **119**, 233-238(1983).
2. H. Hayatsu and M. Nakano, USP 4460475
3. G.A.F. Roberts, "Chitin Chemistry", Macmillan Press Ltd.