

PG8

키토산 분자량 변화에 따른 수중의 Pb^{2+} 제거 메카니즘에 관한 연구

이승원*, 김동석

대구가톨릭대학교 환경과학과

1. 서 론

최근 산업사회의 발전과 동반하여 산업폐수의 문제가 더욱 심화되고 있어 새로운 폐수처리제 개발에 많은 연구가 이루어지고 있다. 최근 환경오염을 줄일 수 있는 산업 재료중의 하나로서 천연고분자물질의 이용에 많은 관심이 집중되고 있으며 게, 새우, 바닷가재 등의 갑각류를 폐자원으로 활용하기 위한 연구 진행되고 있다.

갑각류에는 키틴이라는 물질이 함유되어 있는데, 이 물질은 수중 무척추동물인 크릴, 새우, 게 등의 외피와 곤충류의 표피, 균류의 세포벽에 주로 분포되어 있으며 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 가장 풍부한 천연고분자 물질로 그 구조는 셀룰로오스의 단위체인 glucose의 -OH기가 -NHCOCH₃로 치환된 N-acetyl-D-glucosamine으로 구성되어 있고 셀룰로오스와 같은 β-1,4 결합으로 이루어졌다. 단위체의 구조에 따라 α, β, γ의 polymorphic form으로 구분할 수 있는데 이들 구조 중 α-키틴이 가장 치밀한 형태이다.

키틴의 N-acetyl group을 deacetylation하여 amino group으로 치환된 키틴 유도체가 키토산 이다. 초기에 키토산은 폐수처리분야에서 응집제나 중금속 흡착제 등으로 주로 사용되었으나, 최근에는 키토산이 독성이 없고, 흡착성, 보습성, 유화성, 생분해성을 갖고 있을 뿐만 아니라 항균작용, 제산작용, 콜레스테롤 저하작용, 장내유용세균의 성장촉진, 항종양활성 및 면역부활능력 등 다양한 기능을 나타내는 것으로 알려지면서 식품, 의료, 환경, 주류사업 등 다양한 분야에서 널리 이용되고 있다

본 연구에서는 갑각류의 껍질에서 얻어지는 키틴을 탈아세틸화 하여 얻어낸 키토산을 고압증기멸균(autoclaving)처리를 이용하여 분자량을 변화시켜서 만든 키토산과 기존의 키토산과의 납 흡착실험을 통해서 autoclaving의 적절한 처리시간을 알아보고 흡착 메카니즘을 밝혀보고자 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 키토산은 (주)키토라이프에서 생산된 키토산 분말(Mw = 1,110 kDa)을 원료로 사용하였으며, 2 wt% 초산 198 ml에 키토산 분말 2 g을 완전히 녹인후 갈색멸균병(500 ml)에 200 ml~250 ml 정도 채우고 온도는 121 °C, 기압은 15 psi 에서 고압증기멸균을 한다.

이 때에 0 min은 고압증기멸균하지 않은 것, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min의 일정한 시간 간격으로 고압증기멸균시켜서 각각 만든다. 일정한 시간별로 고압증기멸균 시킨 chitosan solution을 2 N NaOH solution에 1 : 2비율로 넣은 다음 pH가 중성이

될 때까지 수돗물을 이용해서 여러 번 세척한 후 2일 정도 기간을 두고 진공동결건조를 한다. 진공동결건조를 마친 chitosan을 막자사발을 이용해서 35 mesh이하의 분말로 분쇄하여 실험에 사용했다. $Pb(NO_3)_2$ 을 초순수에 용해시켜 5 mM의 모액을 만들어서 4 mM, 2 mM, 1 mM, 0.5 mM, 0.2 mM로 희석하였다. 중금속 제거실험은 300 ml 삼각플라스크에 각각 200 ml를 넣은 후, 시간별로 고압증기멸균시킨 chitosan 0.2 g을 첨가하고 실리콘 마개로 밀봉한 다음 진탕배양기 속에서 납 흡착실험을 하였다. pH는 임의로 조절하지는 않았다. 진탕배양기 내의 온도는 30 °C로 고정하고 150 rpm에서 반응시키면서 일정시간 간격으로 2 ml의 시료를 채취하여 10분동안 원심분리(7,200×g)시킨 후 상등수만을 채취하여 중금속 농도를 원자흡광분광광도계 (AAS)를 이용하여 분석하였다. 모든 흡착실험은 3반복 실험을 하여 평균치를 나타내었다.

3. 결 론

3.1. FT-IR 분석

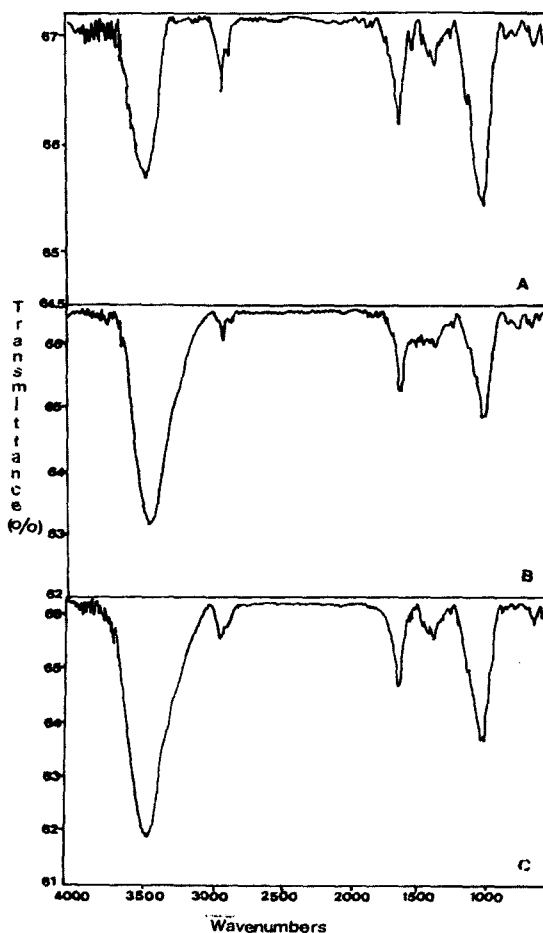


Fig. 1. FT-IR spectrum chitosan (A) 0 min, (B) 15 min, (C) 60 min.

FT-IR을 통해서 autoclaving 처리한 chitosan의 결합상에 영향을 주었는지를 관찰해 보았다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 autoclaving 처리한 키토산과 autoclaving 처리하지 않은 키토산과의 결합상을 비교해 볼 때 결합상에 변형된 형태는 찾아 볼 수가 없었다.

키토산의 특성 peak인 C-H stretching는 2878 cm^{-1} 에서 그리고 $3260, 3100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 N-H bending stretching에 의한 Peak와 amide I, II 및 III vibration의 강한 peak는 각각 $1655, 1550$ 및 1310 cm^{-1} 에서 나타난 것으로 보아 키토산이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. SEM 관찰

SEM 사진(Fig. 2)에서 0 min($5,000\times$)을 먼저 살펴보면 A-1은 실험하기전의 키토산이고 A-2는 실험후의 사진이다. 전보다는 후의 사진에 Pb^{2+} 증금속이 흡착되어 있는 것을 볼 수가 있고 C-1, C-2는 15 min을 실험전과 후를 보여 주고 있다. SEM에서 보듯이 0 min의 실험전의 모습과 15 min의 실험 전 모습이 차이가 많이 있음을 알 수가 있다. 15 min의 표면에 더 많은 기공이 나있는 것을 볼 수가 있다. 실험 후의 사진도 마찬가지로 15 min에 Pb^{2+} 가 chitosan의 표면에 더 많이 흡착되어 있음을 알 수가 있다.

10,000 \times 의 비율로 확대해서 보면 더욱 확실히 0 min, 15 min chitosan 표면의 차이를 알 수가 있을 것이다.

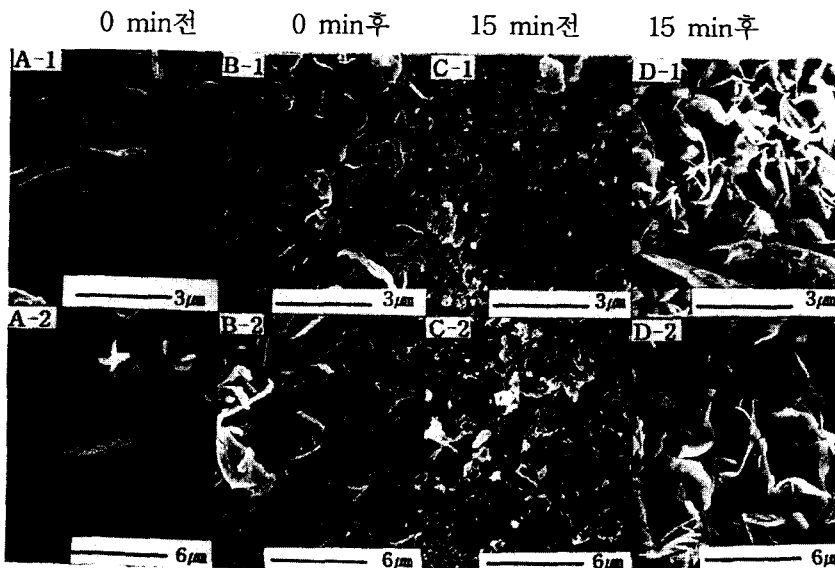


Fig. 2. Scanning electron microphotographs of chitosan before(A-1, B-1, C-1, D-1) and after(A-2, B-2, C-2, D-2) Pb^{2+} removal.

3.3. TEM 분석

Fig. 3과 4는 키토산 내부의 TEM을 촬영한 것으로 기존의 키토산과 autoclaving한 키토산과의 흡착전과 후의 차이를 확인할 수 있다. Fig. 3의 0min의 경우에 키토산 내부

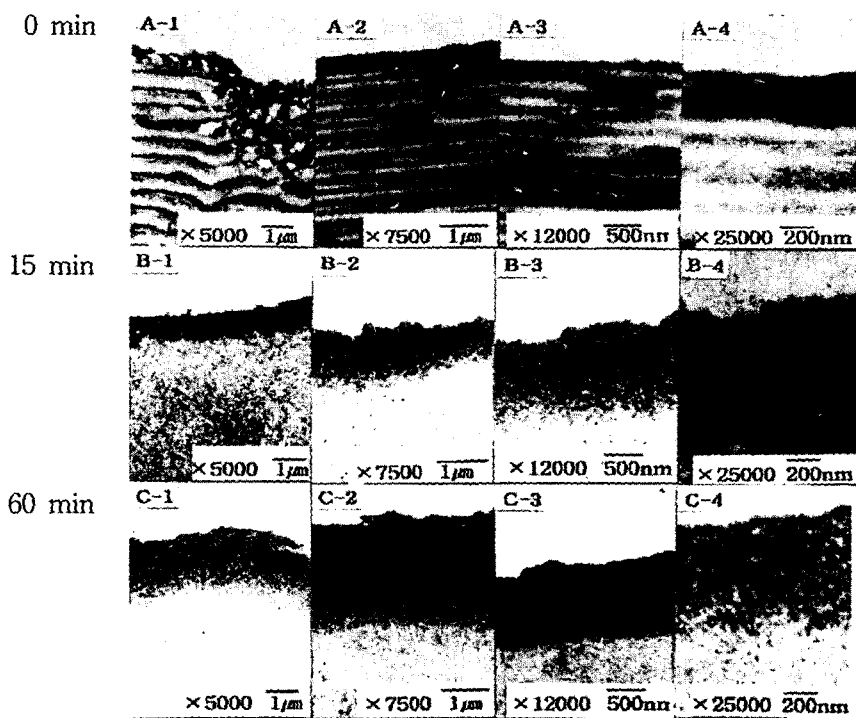


Fig. 3. Transmission electron microphotographs of chitosan before Pb^{2+} removal.

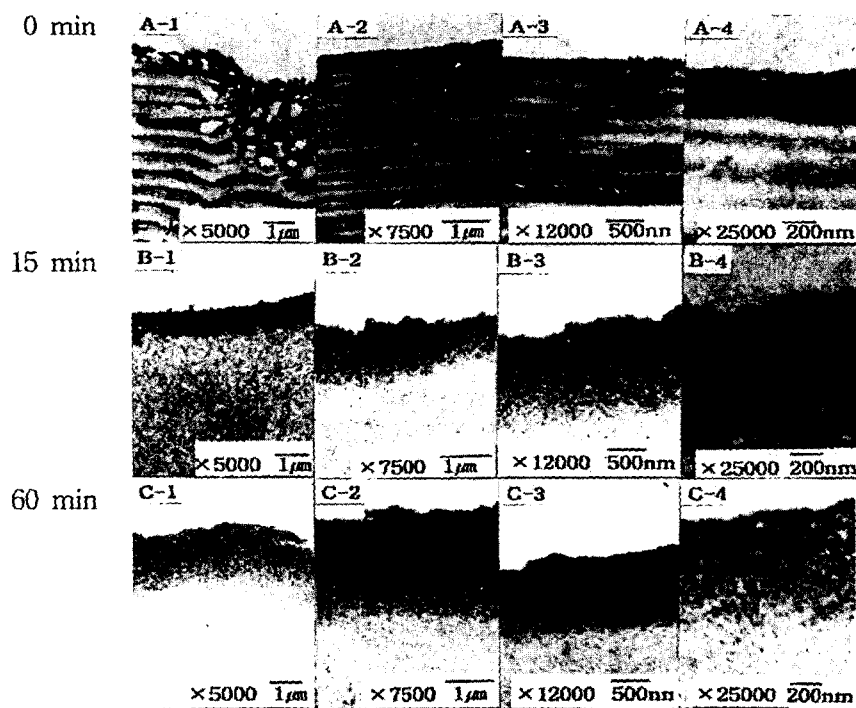


Fig. 4. Transmission electron microphotographs of chitosan after Pb^{2+} removal.

에 다단계의 층으로 구성되어 있으며 각 층마다 일정한 방향으로 물결모양이 형성되어 있었다. 그러나 15min과 60min의 경우 autoclaving로 인하여 물결모양이 사라진 모습을 볼 수가 있다. 이는 autoclaving으로 인해서 높은 온도와 압력으로 없어진 것으로 추측할 수 있다. Fig. 4는 납 흡착 후의 TEM 사진이다. 이 사진에서 볼 때 납 흡착이 표면에만 이루어진 것을 볼 수 있다.

3.4. 중금속 이온제거능

autoclaving 처리하지 않은 키토산과 autoclaving처리한 키토산과의 납을 이용한 흡착 실험을 했다. 각각의 autoclaving 처리한 chitosan(5, 10, 15, 30, 60 min)과 autoclaving 처리하지 않은 0 min의 제거능을 Fig. 5에 나타내었다. chitosan 종류별로 살펴보면 15 min > 30 min > 10 min > 5 min > 60 min > 0 min 의 순으로 제거능을 보였다. 기존의 0 min의 chitosan과 autoclaving한 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min의 chitosan을 비교했을 때 autoclaving한 것의 제거 효율이 높음을 알 수가 있다. 그 중에서도 15 min동안 autoclaving처리 한 것이 제거효율이 제일 높음을 알 수 있다.

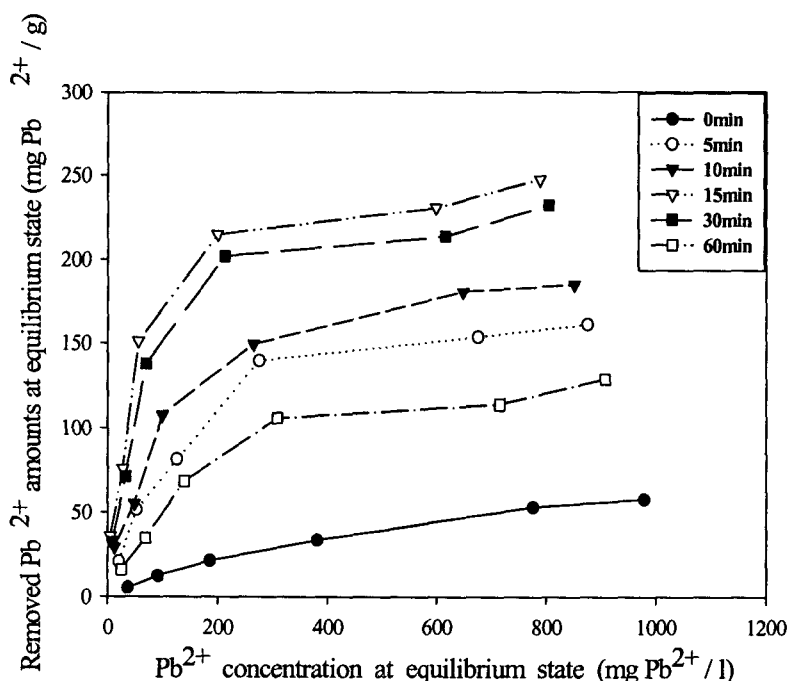


Fig. 5. Typical time courses of Pb²⁺ removal by Chitosan under various autoclaving (●) 0 min, (○) 5 min, (▼) 10 min, (▽) 15 min, (■) 30 min, (□) 60 min.

4. 요약

고압증기멸균을 통해서 변형된 키토산을 FT-IR로 분석해 봤을 때, 기존의 키토산의 형태를 유지하고 있음을 알 수가 있었고 분자량을 변화 시킨 키토산을 기존의 키토산과

납 흡착실험을 통해서 제거능 비교해 볼 때 15 min > 30 min > 10 min > 5 min > 60 min > 0 min 순으로 나타났다. 이로써 시간별로 autoclaving처리하여 분자량을 변화시킨 키토산의 제거율이 높음을 알 수가 있었다. 그 중에서도 15 min 동안 autoclaving처리하는 것이 가장 적당한 것으로 알 수가 있었다. 중금속 제거 전후의 키토산을 SAM과 TEM을 통해서 관찰해 보았다. SAM의 경우 autoclaving처리하지 않은 키토산의 표면보다는 autoclaving처리한 키토산의 표면에 보다 많은 기공이 생겨났음을 알 수 있었으며 그로 인해서 납 중금속이 보다 많이 흡착되어 있음을 알 수가 있었다. TEM의 결과로 봤을 때 높은 고압과 온도에 의해서 키토산 고유의 물결무늬가 사라졌음을 알 수가 있었다. 납 중금속이 내부에는 흡착이 이루어지지 않고 외부에 흡착이 이루어진 것을 볼 수가 있었다.

참 고 문 헌

- Suh, J. H., J. W., Kim, D. S. and Song, S. K., 1998, A comparative study on Pb²⁺ accumulation between *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans* by SEM and EDX analyses, *Journal of Bioengineering and Bioscience*, 87, 112-115.
- Lee, M. Y., 1997, Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles, *Process Biochemistry*, 32, 8 671-677.
- Janson, C. E., Kenson R. E. and Tucker, L. H., 1982, Treatment of heavy metals in wastewaters, *Environmental Progress*, 1, 212-216