

PG9 키토산 분자량 변화에 따른 키토산 비드 제조에 관한 연구

이승원*, 김동석
대구가톨릭대학교 환경과학과

1. 서 론

우리나라는 1970년대 전반까지는 노동 집약적인 경공업이 주종을 이루었고, 70년대 중반 이후에는 중화학공업 육성계획에 따라 철강, 화학, 기계, 전자등 자본집약적 산업으로 발전 했다. 1990년대 후반에 들면서 중화학공업이 우리나라 전체 산업의 24.3 %를 차지 하게 되었다. 이러한 산업의 급속한 발달로 인해서 산업폐수는 날로 증가하는 실정이다. 산업폐수 중에 함유되어 있는 유독성 물질과 각종 중금속 등은 처리가 어렵고 처리효율이 낮아 사회적으로 큰 문제가 되고 있다. 특히 각종 중금속을 함유한 폐수들은 주로 물리·화학적으로 처리하거나 땅에 묻는 방법을 사용해 왔다. 그러나 이러한 물리·화학적 처리는 소모성 운전비용이 많이 들고 땅에 매립시 자연 환경에서 스스로 분해되지 않아 대부분이 전처리가 필요하고, 전처리 후에도 용액 내에 미량의 중금속이 잔존하기 때문에 2차, 3차 처리가 요구되며, 미량에도 강한 독성을 나타내고, 그 독성으로 인해 인간 및 생태계에 지속적인 축적을 통해서 피해를 주고 있는 실정이다. 유해 중금속을 회수하기 위해서 침전이나 이온교환수지, 흡착제 등을 이용한 물리·화학적 처리 방법이 고안되고 있지만, 여러 가지 복잡한 처리 과정이 요구되며 경제성이나 사용편이성 면에서 볼 때 적절한 방법으로 보기에 많은 문제점이 있으므로 좀 더 효율적으로 중금속을 제거하기 위한 새로운 흡착제의 개발이 절실히 필요하게 되었다. 따라서 독성이 없고 생분해성이 좋으며 환경오염의 염려가 없는 천연고분자를 이용하여 중금속을 회수하는 방법에 관한 관심이 집중되고 있다. 키토산은 중금속 흡착 제거하는 능력이 우수한 물질로 알려져 있다. 이러한 키토산을 이용하여 autoclaving처리를 하여 분자량이 다른 키토산을 만들어 보았다. 그리고 이 키토산을 비드로 제조하여 분말 상태의 autoclaving처리한 키토산과 납 중금속에 대하여 제거능을 비교하여 보았다.

2. 실험방법

키토산 분말과 이를 비드로 만들었을때의 납제거 비교실험은 회분식으로 하였으며 중금속 농도는 5 mM, 2 mM, 1 mM, 0.5 mM, 0.2 mM을 만들어서 각각의 중금속 용액을 300 ml 삼각플라스크에 200 ml를 넣고 여기에 각각 키토산 분말과 비드를 0.2 g씩 넣었다. 이를 진탕배양기에 넣고 30℃, 150 rpm으로 반응 시키며 일정한 시간 간격으로 2 ml의 시료를 채취하여 10분동안 원심분리(7,200×g)시킨 후 상등수만을 회석하여 원자흡광광도계(AAS)를 사용하여 각각의 중금속농도를 측정하였다. 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 녹인 후 갈색멸균병(500 ml)에 200 ml~250 ml 정도 채우고 온도는 121 °C, 기압은 15 psi에서 고압증기멸균을 했다. 이 때에 0 min은 고압증기멸균을 하지 않은 것, 15 min, 60 min의 일정한 시간 간격으로 고압증기멸균 시켜서 각각 만든다. 일정한 시간별로 고압증기멸균 시킨 키토산 용액을 2 N NaOH용액에 1 : 2비율로 넣은 다음 용고시킨 후 pH가 중성이 될 때까지 초순수를 이용해서 여러 번 세척한 후 2일 정도 기간을 두고 진공동결건조 한다. 진공동결건조를 마친 키토산을 막자사발을 이용해서 35 mesh이하의 분말로 분쇄하여 실험에 사용하였다.

키토산 비드를 만들기 위해서 다시 autoclaving 처리하지 않은 0 min과 autoclaving 처리한 15 min, 60 min 키토산을 2 Wt%의 초산 수용액에 교반하여 용해시켜서 키토산을 콜로이드 용액으로 만들었다. 이 용액을 자석교반기를 이용하여 1000 rpm으로 교반하여 1 l 용량의 2 N 수산화나트륨 용액에 방울방울 떨어뜨려 키토산 비드를 얻었다. 키토산 비드는 초순수로 중성이 될 때까지 몇차례 세척하여 사용하였다.

3. 결 론

3.1. 중금속 흡착등온식

생물흡착을 이용하여 중금속을 제거하는 연구에서 가장 광범위하게 사용되고 쉽게 선형화 할 수 있는 두 가지 흡착 등온식은 Langmuir와 Freundlich 모델이다. 본 연구에서는 중금속제거를 위한 생물 흡착에서 분자량에 따른 키토산과 비드의 흡착능을 비교하기 위하여 Langmuir 흡착등온식을 사용하였다.

Langmuir 흡착등온식은 아래와 같다.

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e}$$

여기서 q_e : 평형상태에서 흡착제의 단위질량당 중금속 흡착량

q_{\max} : 흡착제에 의한 최대 흡착량

C_e : 용액중의 평형농도

b : 상수

평형 흡착량은 다음과 같이 나타낸다.

$$q = \frac{(C_i - C) * V}{W}$$

C_i 는 초기농도 (mg/l), C 는 평형농도 (mg/l), V 는 용액의 체적(l), W 는 흡착제의 중량(g)이다.

Table 1에서 보는 바와 같이 autoclaving한 키토산의 최대흡착량 q_{\max} 값과 이를 비드로 만들어서 실험한 q_{\max} 값을 나타냈다. 이 실험결과 키토산을 분말로 만든 것보다는 비드로 만들어서 실험한 값의 q_{\max} 가 높게 나타났다. 최대흡착량은 15 min > 60 min > 0 min의 순이었다.

Table. 1. maximum amount of Pb^{2+} ion removal per unit sorbents weight

sorbent \ qmax(mg/g)	Pb^{2+} (powder)	Pb^{2+} (bead)
0 min	94.34	112.36
15 min	256.41	270.27
60 min	153.85	196.08

3.2. 분자량 측정 및 비드 만들기

Molecular weight는 0 min의 경우 1,110 kDa이었고, 15 min의 경우 588 kDa, 60 min은 419 kDa 이었다.

키토산 분자량에 따른 비드는 키토산의 양에 따라서 비드의 경도와 둥근형태가 나타나게 된다. 이 실험에서 0 min의 경우에는 0.2 g의 키토산에 초산을 19.8 ml를 넣었으며 15 min의 경우에는 1 g에 19 ml, 60 min은 1.4 g에 18.6 ml의 초산을 넣어서 콜로이드 용액으로 용해 시켜서 비드를 만들었다. autoclaving을 오래 동안 할수록 분자량이 감소되는 경향을 알 수가 있었는데, 이는 autoclaving의 고온, 고압으로 인해서 분자들이 키토산 분자들이 깨어졌다는 것으로 추측할 수 있을 것 같다. 그러므로 장시간 autoclaving을 하면 그만큼 비드를 만들 때 키토산이 0 min 보다는 더 많이 들어간다고 할 수 있을 것 같다.

4. 요약

autoclaving을 이용하여 키토산의 분자량을 변화 시켜서 납 중금속제거 실험을 하였다. 또한 이 키토산을 이용하여 비드를 만들어서 분말 상태의 키토산과 제거능 비교실험을 하였다.

먼저 분말상태의 키토산과 분말상태의 키토산을 비드로 만들었을때의 납 제거량은 비드가 분말보다는 많이 제거 되는 것으로 나왔고, 분말 상태에서의 제거된 순서는 15 min > 60 min > 0 min으로 나타났고, 비드의 경우도 마찬가지로 15 min > 60 min > 0 min의 순으로 나타났다.

이와 같은 연구 결과로 볼 때 autoclaving 처리 시간은 15 min이 가장 적당했으며, 이를 비드로 만들었을 때에는 분말상태의 키토산보다는 제거량이 더 많은 것으로 나타났다.

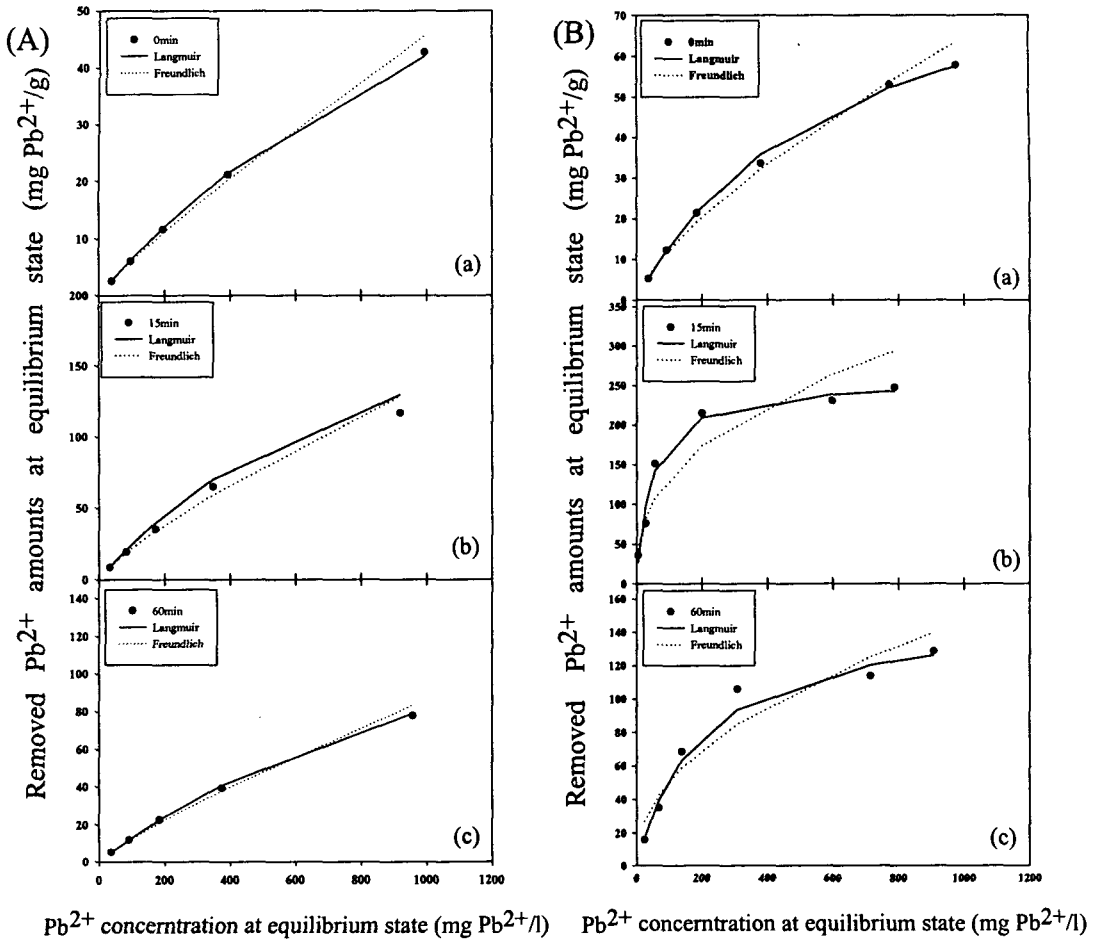


Fig. 1. Equilibrium isotherms of (A) Pb^{2+} (chitosan bead) (B) Pb^{2+} (powder) removal for (a) 0 min chitosan (b) 15 min autoclaving chitosan (c) 60 min autoclaving.

참 고 문 헌

- Chair, E. Eysenbach, 1994. Task Force on Pretreatment of Industrial Wasters; Pretreatment of Industrial Wasters; Water Environment Federation: Alexandria, VA. ; Chapter 8.
- Carol, L. Lasko and P. Matthew Hurst, 1999. Environ. Sci. Technol., 33, pp. 3622-3626.
- No, H. K. and S. P. Meyers, Preparation and characterization of chitin and chitosan, Journal of Aquatic Food Product Technology, 4, 27-51(1995).