

고온·고압 처리한 키토산을 이용한 수중의 납 제거에 관한 연구

김 동 석·이 승 원·우 형 택
대구가톨릭대학교 환경정보학부 환경과학전공
(2003년 7월 11일 접수; 2003년 11월 17일 채택)

A study on lead removal in aqueous solution using autoclaved chitosan

Dong-Seog Kim, Seung-Won Lee and Hyung-Taek Woo
Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea
(Manuscript received 11 July, 2003; accepted 17 November, 2003)

In order to know the effect of autoclaving on the heavy metal removal using chitosan, lead removal capacities and removal rates by various chitosans in aqueous solution were compared according to the various autoclaving time. The lead removal efficiencies and removal rates by the autoclaved chitosan were found to be on the order of 15 min(98%) > 10 min(95%) > 30 min(83%) > 5 min(53%) > 60 min(47%) > 0 min(22%) chitosan. The molecular weight of chitosan was decreased by the increase of autoclaving time. Therefore, the heavy metal removal capacity was not well correlated to the molecular weight. Langmuir isotherm was well fitted to experimental results of equilibrium adsorption on chitosan. In order to examine the process of lead removal by the autoclaved chitosan, TEMs, SEMs and FT-IR analyses were used. The surface of autoclaved chitosan was much more porous and the lead removal was mainly occurred on the surface of chitosan. The structure of autoclaved chitosan was same as that of controlled chitosan.

key words : Chitosan, Autoclaving, Lead removal, TEM, SEM, FT-IR

1. 서 론

산업이 급속히 발달함에 따라서 산업폐수의 양은 점차 증가하고 종류도 다양해지고 있다. 특히 폐수 중의 중금속 성분은 생태계와 인간에게 커다란 위협이 되는 공해 물질 중의 하나이다. 이러한 중금속 성분을 제거하기 위해서 최근에는 게, 새우, 바닷가재 등의 갑각류 껍질을 폐자원으로 활용하기 위한 연구가 진행되고 있다.^{1,2)}

갑각류 껍질에 함유되어 있는 키토신은 수중 무척추 동물인 크릴, 새우, 게 등의 외피와 곤충류의 표피, 균류의 세포벽에 주로 분포되어 있다.³⁾ 키토신은 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 가장 풍부한 천연 고분자 물질로서 그 구조는 셀룰로오스의 단위체인 glucose의 -OH기가 -NHCOCH₃로 치환된 N-

acetyl-D-glucosamine으로 구성되어 있고,⁴⁾ 셀룰로오스와 같은 β -1,4 결합으로 이루어졌다. 단위체의 구조에 따라 α , β , γ 의 고분자형으로 구분할 수 있는데, 이들 고분자형태 중 α -키토신이 가장 치밀한 형태이다. 키토신의 N-acetyl group을 탈아세틸화하여 amino group으로 치환된 키토신 유도체가 키토산이다.^{5,6)}

초기에 키토산은 폐수처리분야에서 응집제나 중금속 흡착제⁷⁾ 등으로 주로 사용되었으나, 최근에는 키토산이 독성이 없고, 흡착성, 보습성, 유화성, 생분해성 뿐만 아니라 항균작용, 제산작용, 콜레스테롤 저하작용, 장내유용세균의 생장촉진, 항종양 활성 및 면역부활능력 등 다양한 기능을 나타내는 것으로 알려지면서 식품, 의료, 환경, 주류사업 등 다양한 분야에서 널리 이용되고 있다.⁸⁾

본 연구에서는 고온·고압 처리를 통하여 분자량을 변화시킨 키토산과 고온·고압 처리하지 않은 키토산과의 납 제거 비교실험을 통해서, 고온·고압

Corresponding Author : Dong-Seog Kim, Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea
Phone : +82-53-850-3250
E-mail : kimds@cu.ac.kr

처리에 따른 납 제거속도와 납 제거량의 변화를 살펴보고, 최적의 고온·고압 처리 시간을 조사할 뿐만 아니라, SEM, TEM, FT-IR 등의 분석을 통하여 고온·고압 처리에 의한 키토산의 변화를 살펴봄으로써 고온·고압 처리한 키토산의 중금속 제거 가능성을 검토하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 기기

실험에는 (주) 키토라이프에서 생산된 키토산 분말(MW = 1,110 kDa)을 사용하였으며, Pb(NO₃)₂은 특급시약(Sigma, USA)을 사용하였다. 실험 및 분석에는 진공동결건조기(Ilshin, Clean vac 8), 고압증기 멸균기(Hanshin, HS-9041), 미세원심분리기(Techne Force 16), 원자흡광분광광도계(Shimadzu, AAS - 6200), FT-IR(Mattson Polaris), SEM(JSM-35CF), TEM(1200 EX-II) 등을 사용하였다.

2.2. 실험방법

Pb(NO₃)₂은 초순수에 용해시켜 1,036 mg/L의 모액을 만들어서 필요에 따라 희석하여 사용하였다. 300 mL의 삼각플라스크에 각각 200 mL의 납 용액을 넣은 다음, 각각의 키토산 0.2 g을 삼각 플라스크에 첨가하여 실리콘 마개로 밀봉한 다음 진탕배양기 속에서 납 제거실험을 하였다. 초기 pH는 5~5.5로 하였으며, 실험 중 pH는 임의로 조절하지는 않았다. 진탕배양기 내의 온도는 30°C로 일정하게 유지하고 150 rpm에서 반응시키면서 일정시간 간격으로 2 mL의 시료를 채취하여 원심분리(7,200×g, 10분)시킨 후 상등수만을 채취하여 납 농도를 원자흡광분광광도계(AAS)를 이용하여 분석하였다.

2.3. 키토산의 고온·고압 처리

2 wt% 초산 198 mL에 키토산 분말 2 g을 완전히 용해시킨 후, 갈색 멸균병(500 mL)에 200~250 mL 정도 채운 다음, 고온·고압(121°C, 15 psi) 처리하였다. 이 때 5분, 10분, 15분, 30분, 60분의 일정 시간동안 각각 고온·고압 처리하였다. 일정한 시간별로 고온·고압 처리된 키토산 용액을 2 N NaOH 용액에 1 : 2 비율로 넣어 고형화 시키고, pH가 중성이 될 때까지 초순수를 이용하여 여러 번 세척한 다음, 2일 정도 기간을 두고 진공동결건조를 하였다. 진공동결건조를 마친 키토산은 막자사발을 이용해서 35 mesh 이하의 분말로 분쇄하여 실험에 사용하였다.

2.4. 키토산의 분자량 측정

고온·고압 처리하지 않은 키토산과 각각 일정 시간동안 고온·고압 처리한 키토산을 0.1 M 초산

과 0.2 M NaCl 용액에 용해시킨 후, 자동점도계(Relative Viscometer, Model Y501, USA)를 이용하여 각 키토산의 평균 분자량을 측정하였다.

2.5. SEM(Scanning Electron Microphotographs) 분석

납이 흡착되기 전과 후의 키토산의 표면 변화를 비교·관찰하기 위하여 SEM (JSM-35CF)을 이용하였다. 207.2 mg/L의 납 용액을 준비하여 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 고온·고압 처리한 키토산을 이용하여 각각 회분식으로 실험을 한 후에, 납 흡착실험 전과 후를 비교 관찰하였다.

2.6. FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectrophotometry) 분석

고온·고압 처리에 의해서 키토산의 성분결합에 변화가 있는지를 알아보기 위하여 FT-IR 분광광도계를 이용하여 구조를 확인하였다.

키토산 시료를 200 mesh의 크기로 파쇄한 후, KBr 분말 100 mg에 키토산 분말 2 mg을 취하여 완전 혼합한 후, 10분 동안 다시 파쇄하여 KBr disc를 만들어서 400~4,000 cm⁻¹ 영역에서 측정하였다. 대표적으로 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 고온·고압 처리한 키토산을 FT-IR로 비교·분석하였다.

2.7. TEM(Transmission Electron Microphotographs) 분석

키토산 내부에 흡착되어 있는 납을 관찰하기 위해서 TEM(1200EX-II)을 사용하였다. 납이 축적된 키토산을 원심분리기로 회수하여 초순수 증류수로 3회 정도 세척한 후, 2.5% glutaraldehyde로 4°C에서 2~4시간에 걸쳐 전고정시킨 다음, 1% osmium tetroxide로 4°C에서 2시간 동안 2차 고정을 하였다. 이때 사용된 모든 시약의 희석은 0.1 M 인산완충용액(pH 7.2~7.4)으로 하였으며 동일한 완충용액으로 세척하였다.

키토산을 연속적으로 50, 70, 80, 90, 95, 100% ethyl alcohol로 탈수시키고 propylene oxide로 조직을 치환·침투시킨 다음 Epon 812에 포매(embedding)하여 37°C에서 12시간, 45°C에서 12시간, 60°C에서 48시간 중합시키고, ultramicrotome을 이용하여 0.5~1 μm의 크기로 잘라서 탄소 피복된 200 mesh 니켈 또는 구리 격자(grid)에 section을 부착시킨 후 사진을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 키토산에 의한 납 제거

납의 키토산 종류에 따른 제거 변화를 조사하기

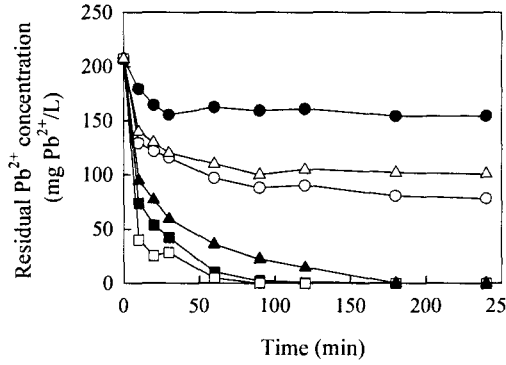


Fig. 1. Typical time courses of lead removal by several chitosans under various autoclaving time(●) 0 min, (○) 5 min, (■) 10 min, (□) 15 min, (▲) 30 min, (△) 60 min).

위하여, 초기 납 농도를 207.2 mg/L로 일정하게 유지한 상태에서 시간에 따른 납의 잔류 농도를 살펴보았다(Fig. 1).

고온·고압 처리(미처리)한 키토산의 경우에는 납의 제거가 거의 이루어지지 않았는데, 이와 유사한 연구로서 김⁹⁾은 초기 농도 103.6 mg/L의 납을 이용하여 게겍질, 키틴, 키토산에 의한 납 제거 비교 실험에서, 키틴과 키토산에 의한 납 제거는 거의 나타나지 않았다고 발표한 바 있다.

고온·고압 처리한 키토산을 이용함에 따라 대체적으로 각 용액 중의 잔류 납 이온 농도가 증가함으로써, 키토산의 고온·고압 처리에 의해 키토산의 납 제거효율은 증가하는 것으로 나타났다. 실험경과 1시간 정도에서 각 고온·고압 처리 시간대별 키토산에 따른 납 이온 제거효율은 미처리시 22%, 5분 처리시 53%, 10분 처리시 95%, 15분 처리시 98%, 30분 처리시 83%, 60분 처리시 47%으로 나타났다. 특히 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 납 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났는데, 15분 이상의 고온·고압 처리는 키토산의 납 제거효율을 오히려 감소시키는 것으로 나타났다. 10분, 15분 및 30분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 경우에는 평형상태에서 대부분의 납이 제거되었으나, 평형에 도달하는 시간은 15분 동안 처리한 키토산이 가장 짧았고, 그 다음으로 10분 처리 키토산과 30분 처리 키토산의 순으로 나타났다.

반응의 특성을 조사하기 위해서는 평형뿐만 아니라, 반응속도에 대한 고찰이 필수적이다. 특히, 반응속도는 반응기 설계를 위해 필요한 가장 기본적인 자료로서, 반응속도의 특성과 평형특성이 반드시 일치하는 것은 아니다.

Suh와 Kim¹⁰⁾은 여러 가지 무기 흡착제와 미생물

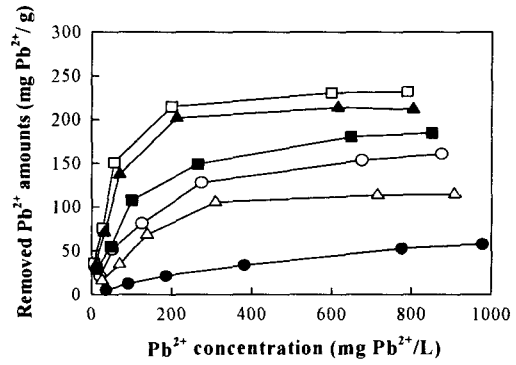


Fig. 2. Equilibrium isotherms of lead removal by several chitosans under various autoclaving time(●) 0 min, (○) 5 min, (■) 10 min, (□) 15 min, (▲) 30 min, (△) 60 min).

들을 이용하여 수중의 Pb²⁺에 대한 제거속도를 비교하였는데, 대체적으로 활성탄, 이온교환수지, 제올라이트와 같은 무기 흡착제에 비해 *Saccharomyces cerevisiae*, *Aureobasidium pullulans*, 활성 슬러지와 같은 미생물 흡착제에 의한 Pb²⁺ 제거속도가 월등히 빠르다고 보고하였다. 특히, 초기 Pb²⁺ 농도가 103.6 mg/L인 수용액상에서 *A. pullulans*의 제거속도가 약 0.83 g Pb²⁺/g·h로서 가장 높았는데, 이는 *A. pullulans* 주변에 있는 세포의 고분자 물질(extracellular polymeric substances, EPS)에 의한 표면 흡착이 지배적이었기 때문인 것으로 판단하였다.

본 연구에서 키토산의 각 고온·고압 처리 시간대별 납 제거속도는 미처리시 0.17, 5분 처리시 0.47, 10분 처리시 0.79, 15분 처리시 1.00, 30분 처리시 0.67, 60분 처리시 0.40 g Pb²⁺/g·h으로 나타나, 15분 동안 고온·고압 처리 키토산에서 가장 빠른 납 제거속도를 나타내었는데, 이를 *A. pullulans*의 납 제거속도가 약 0.83 g Pb²⁺/g·h¹⁰⁾인 것과 비교해보면, 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산은 생물기원 유기흡착제로서 납 제거에 있어 1.00 g Pb²⁺/g·h의 납 제거속도를 나타내어 중금속 제거를 위한 흡착제로서 충분한 능력을 가지고 있다고 판단된다.

Fig. 2는 초기 납 농도를 41.1 mg/L에서 1036 mg/L까지 변화시키면서 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 고온·고압 처리한 키토산의 납 제거 실험을 수행한 후, 평형상태에 도달했을 때 수중의 납 평형농도에 대한 납 제거량을 비교한 결과이다. 300 mg/L의 납 농도가 평형농도일 때 각각의 제거량 그래프가 대부분 안정된 상태를 나타내었기 때문에, 평형농도가 충분히 큰 600 mg/L 일 때의 납 제거량

을 비교하였다.

납 평형농도가 600 mg/L인 농도범위에서 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 5분, 10분, 15분, 30분, 60분 별로 고온·고압 처리한 키토산에 의한 납 제거량은 각각 40, 140, 170, 230, 210, 110 mg Pb²⁺/g로 나타났다. 각각의 고온·고압 처리한 키토산을 비교하면 제거량은 고온·고압 처리한 시간대별로 15분 > 30분 > 10분 > 5분 > 60분 > 0분 순으로 제거능의 차이를 보였다. 이는 Fig. 1의 실험 결과와 유사한 결과로서 평형상태에서도 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 납 제거능력이 가장 크다는 것을 보여주고 있다. 또한 각 키토산의 종류에 따라 큰 차이는 없었으나 각 키토산의 고온·고압 처리 유무에 관계없이 대체적으로 Freundlich 흡착등온식에 비해 Langmuir 흡착 등온식에 보다 적합한 것으로 나타나, 키토산의 흡착자리에 의한 흡착이 이루어진다는 것을 유추할 수 있었다.

고온·고압 처리하지 않은 키토산과 고온·고압 처리한 키토산을 비교하였을 때, 고온·고압 처리한 키토산의 납 제거효율이 높음을 알 수가 있었고, 고온·고압 처리한 키토산 중에서는 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 납 제거량이 230 mg Pb²⁺/g 으로 가장 높은 것으로 나타났다.

3.2. 분자량측정

고온·고압 처리하지 않은 키토산과 납 제거효율이 가장 좋은 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산 및 가장 오랜 시간동안 고온·고압 처리한 키토산인 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 분자량을 자동점도계를 이용하여 각각 분자량을 측정하였다. 그 결과 고온·고압 처리하지 않은 키토산의 분자량은 1,110 kDa 이었고, 15분과 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 분자량은 각각 588 kDa과 419 kDa 이었다. 이는 고온·고압 처리로 인해 키토산의 분자량이 감소한다는 것을 알 수 있었다.

조 등¹¹⁾은 게 껍질으로부터 제조한 키토산을 탈아세틸화시켜 키토산을 제조하는 공정에서, 일정 반응 온도(100°C)에서 NaOH의 농도와 반응시간을 증가시켜 탈아세틸화도를 증가시켰는데, 탈아세틸화도가 증가됨에 따라 점도가 낮아지고 분자량이 감소하였고, 탈아세틸화도가 증가할수록 COD 제거효율이 증가한다고 발표한 바 있다. 손¹²⁾은 분자량에 따른 중금속의 흡착능을 비교한 실험에서 분자량이 적을수록 중금속 흡착량이 증가하였다고 보고하였다. 박¹³⁾은 탈아세틸화도가 100%이고 분자량이 각각 188,600과 504,200인 키토산을 이용한 Ni²⁺ 흡착실험에서 분자량이 낮을수록 Ni²⁺ 흡착회수율이 월등히

높다고 보고함으로써, 기존 탈아세틸화도의 차이가 없는 상태라면 키토산의 응용에 있어서 차이가 없다는 사실을 부정할 수 있는 적절한 예라고 지적하였다. 또한, 탈아세틸화도가 증가할수록 중금속의 흡착 회수율이 높다는 결과를 같이 발표하였다.

본 연구에서는 키토산의 탈아세틸화도는 100%로 일정하게 유지한 상태에서 고온처리와 고압처리를 동시에 함으로써 키토산의 분자량을 변화시켰다. 고온·고압 처리하지 않은 키토산에 비해 15분 동안의 고온·고압처리에 의해 키토산의 분자량은 절반 수준으로 크게 감소한 것을 볼 수 있었다. 그러나 60분 동안 고온·고압 처리에 의해서는 그다지 많은 분자량의 감소를 관찰할 수 없었다. Fig. 1과 2에서 보는 바와 같이 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 중금속 제거능력과 제거 속도가 가장 높게 나타남으로써, 15분 이상의 고온·고압처리로 인해 분자량의 감소는 발생되나, 중금속 제거에는 그다지 효과적이지 못한 것으로 나타났다.

키토산이 중금속 흡착제로써 뛰어난 이유는 많은 수산기를 가지고 있고, 친수성이 높으며, 중금속 이온의 흡착부위에 고활동성인 아민기의 수가 많이 있기 때문인 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 고온·고압 처리하지 않은 키토산에 비해서 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 제거효율이 높게 나타난 이유는 고분자 키토산의 연결이 끊어져 단분자의 형태로 전환됨으로써 중금속 흡착에 중요한 역할을 하는 아민기의 수가 고온·고압에 의해서 증가하였기 때문이라는 추측할 수 있다. 그러나 60분 동안 고온·고압 처리할 경우에는 단분자 형태의 전환에 더해 키토산 자체의 환형 구조가 파괴되어, 중금속 흡착자리가 오히려 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 이러한 설명은 가정에 불과하며, 보다 분석적이고 명확한 원인 규명이 반드시 필요할 것으로 생각된다.

3.3. SEM 관찰

Fig. 3은 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 납 제거능력이 가장 뛰어난 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산을 이용하여 납 흡착 실험 전과 72시간 동안 납 흡착 실험한 후의 SEM 사진이다. 먼저 고온·고압 처리하지 않은 키토산의 경우 납 흡착 전의 키토산 표면에 약간의 기공이 관찰되었으며(Fig. 3 (A-1)), 납 흡착 후에는 기공사이로 약간의 납이 흡착된 것을 관찰할 수 있었다(Fig. 3 (B-1)). 10,000 배율로 관찰한 경우에도 납 흡착 후(Fig. 3 (A-2),(B-2))의 키토산 표면에 밝은 색의 납 입자가 표면에 흡착되어 있는 것을 일부 관찰할 수 있었다.

15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 경우도

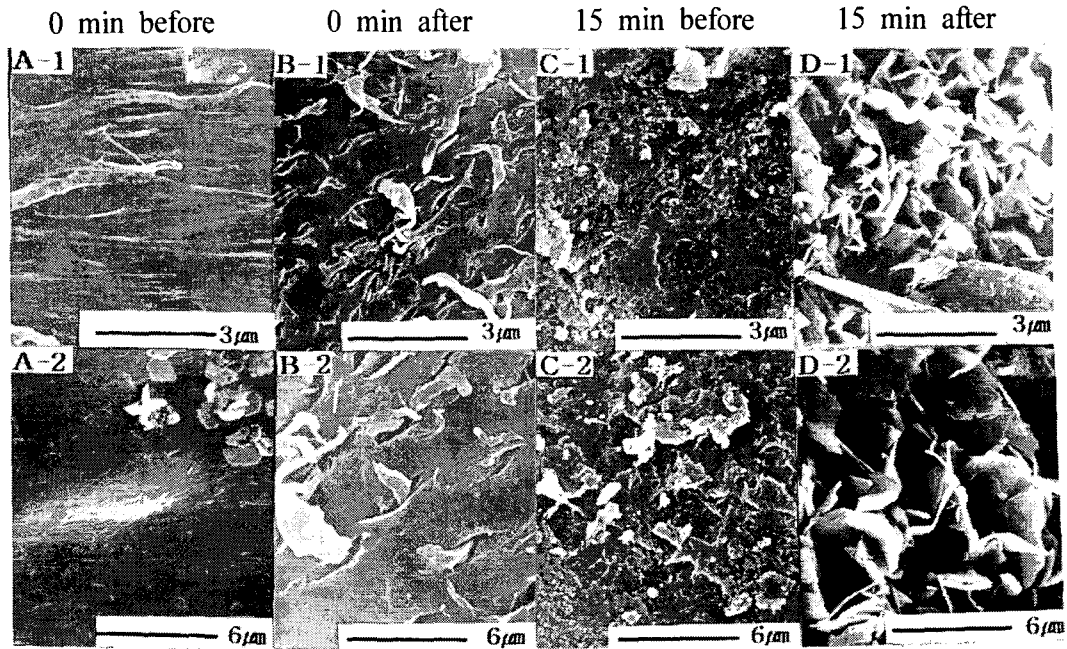


Fig. 3. Scanning electron microphotographs of chitosan before (A-1, A-2, C-1, C-2) and after (B-1, B-2, D-1, D-2) Pb^{2+} removal.

마찬가지로 처리하기 전 보다 처리 후 많은 기공이 생겨난 것을 관찰 할 수 있었다(Fig. 3(C-1)). 고온·고압 처리하지 않은 키토산을 납 흡착후의 사진(Fig. 3 (B-1))에 비해 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산을 이용한 납 흡착 후 사진(Fig. 3(D-1))을 보면, 키토산 표면에 밝은 색의 납 입자들이 보다 많이 흡착된 모습을 명확하게 관찰할 수 있었다. 이 때의 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 납 제거량은 각각 40과 230 mg Pb^{2+} /g 이다. 따라서 고온·고압 처리하지 않은 키토산보다 고온·고압 처리한 키토산의 표면에 기공이 증가하여 더 많은 납 이온이 흡착된 것으로 판단된다. 10,000 배율로 관찰한 Fig. 3의 (C-2)와 (D-2)를 비교해 보면, 납 입자가 표면에 흡착된 현상을 더 확실하게 관찰할 수 있었다.

3.4. FT-IR 분석

키토산 분말을 KBr에 섞어 disc로 만든 후, IR 스펙트럼으로 얻은 결과는 Fig. 4와 같다. 고온·고압 처리하지 않은 키토산(Fig. 4(A))에서 보는 바와 같이 키토산의 특징적인 peak인 3200 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} 에서는 -OH 및 -NH의 신축진동이 나타났으며, CH stretching은 2878 cm^{-1} 에서 나타나 있고, 또한 amide I, II 및 III vibration peak는 각각 1655 , 1550 및 1310 cm^{-1} 에서 나타났다.¹⁵⁾ 15분과 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 경우(Fig.

4(A)(B)), 2890 cm^{-1} 부근에서의 -CH의 신축진동이 나타났고, 1660 , 1550 및 1310 cm^{-1} 에서 아미드의 특성인 신축진동은 유사하게 나타난 것을 알 수가 있었고, $3,200\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$ 에서는 -OH 및 -NH의 유사

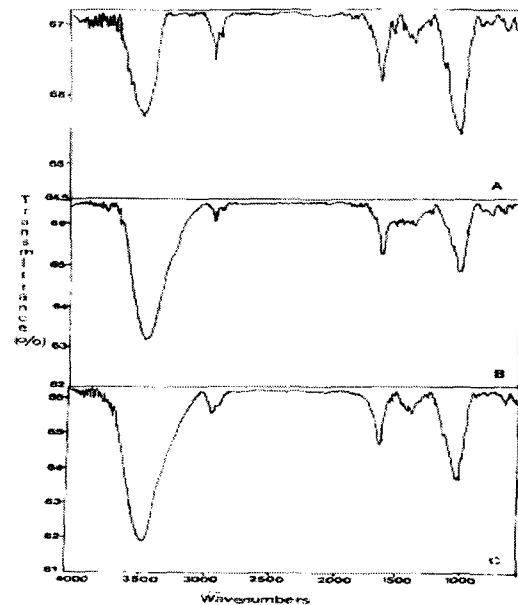


Fig. 4. FT-IR spectrums of controlled (A), 15 min treated (B) and 60 min treated (C) chitosans.

한 신축진동이 나타나, 키토산이 고온·고압 처리에 따라서 구조적인 큰 변화를 유발하는 것은 아니고 생각해 볼 수 있었다.

3.5. TEM 관찰

Fig. 5는 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 15분과 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 납 흡착 전의 내부단면을 TEM으로 촬영한 것이다. 고온·고압 처리하지 않은 키토산(Fig. 5(A))의 내부는 다단계의 층으로 구성되어 있고 각 층마다 일정한 방향으로 물결모양이 형성되어 있었다. 키토산 뿐만 아니라 키토산의 기원 물질인 게 껍질에서도 키토산과 유사한 다단계 층과 물결 무늬가 관찰되었다고 보고된 바 있다.¹⁶⁾

15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 경우(Fig. 5(B)), 전체적으로 고온·고압 처리하지 않은 키토산에 비해서 내부의 다단계 층과 물결모양이 사라진 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 5(C)는 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산으로 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산과 마찬가지로 다단계의 층과 물결모양이 사라진 것을 관찰할 수 있었다. 게 껍질의 경우에는 산 처리에 의해 전체적인 표면이 상당히 거칠어지고 골과 마루의 경계가 불명확해지는 것으로 관찰되었는데, 이는 강산에 의해 게 껍질 내에 존재하는 CaCO₃가 상당량 용해되어 제거되었기 때문인 것으로 판단하였다. 그러나 염기처리에 의해서는 전체적인 모양은 변함이 없었으나, 작은 반점과 같은 구멍이 많이 관찰되었는데, 이는 염기처리 후 게 껍질 내에 존재하는 대부분의 단백질이 제거되었기 때문인 것으로 보고하였다.¹⁷⁾ 키토산의 경우에서, 고온·고압 처리에 의해 고유한 모양이 많이 변형된 것으로 보아 어느 정도의 형태적인 변형이 있었던 것으로 짐작해 볼 수 있다. 그러나 이에 대해서는 보다 체계적인 조사와 고찰이 필요한 것으로 생각된다.

15분 동안 고온·고압 처리한 키토산(Fig. 5(B-4))과 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산(Fig. 5(C-4))을 비교해 보면 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 경우가 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산에 비해 내부 단면층이 더욱 희게 보였는데, 이는 고온·고압상태에서 더 많은 영향을 받았기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6은 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 15분과 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 납 흡착 후의 내부단면을 TEM으로 촬영한 것이다. Fig. 6(A)은 고온·고압 처리하지 않은 키토산으로 납 흡착이 키토산 내부까지 이루어지지 않은 것을 볼 수 있다. Fig. 6(B)는 15분 동안 고온·고압 처리한

키토산으로 사진에서 보는 바와 같이 납의 흡착이 키토산 외부에만 흡착이 된 것을 알 수가 있었다. 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 경우도 15분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 경우보다 흡착된 정도는 적으나 키토산의 외부에 흡착이 된 것을 알 수가 있었다. 따라서 납의 흡착은 고온·고압 처리하지 않은 키토산과 처리한 키토산 모두 키토산 표면에 의한 흡착이 납 제거능을 좌우한다는 것을 알 수가 있었다.

이는 게 껍질에 의한 중금속 제거 과정과 상당히 차별화 되는 점으로써, 게 껍질에 의한 중금속 제거는 대부분은 게 껍질 내에 포함되어 있는 CaCO₃가 해리된 다음 중금속과 해리된 CO₃²⁻가 착물을 형성한 다음 게 껍질 내부 및 외부에서 미세침전의 형태로 제거되는 것으로 알려져 있다.^{18,19)}

그러므로 키토산에 의한 납 제거는 평형 흡착 등온식에서 Langmuir 흡착 등온식에 보다 적합한 것으로 나타남으로써 대부분 키토산 내에 존재하는 특정 흡착 작용기에 의한 것으로 판단되며, 키토산 내부로의 중금속 침투가 어려워 *A. pullulans*에 의한 중금속 제거²⁰⁾와 같이 키토산 표면에서만 제거가 일어남으로써 오히려 제거속도는 매우 빠른 경향을 나타내는 특징을 가졌다.

4. 결 론

키토산을 고온·고압 처리하여 분자량을 변화시켜 만든 키토산과 기존의 키토산과의 납 제거 비교 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 고온·고압 처리하여 분자량을 변화시킨 키토산을 고온·고압 처리하지 않은 키토산과의 납 제거실험을 통해서 제거능을 비교해 볼 때 15분 > 30분 > 10분 > 5분 > 60분 > 0분 순으로 나타났다. 고온·고압 처리하지 않은 키토산에 비해 고온·고압처리하여 분자량을 변화시킨 키토산의 납 제거효율이 높게 나타났음을 알 수가 있었다. 고온·고압 처리한 키토산 중에서도 15분 동안 고온·고압 처리하는 것이 제거효율이 가장 높음을 알 수가 있었다.
- 2) 중금속 제거 전후의 키토산을 SEM과 TEM을 통해서 관찰한 결과, SEM의 경우 고온·고압 처리하지 않은 키토산의 표면보다는 고온·고압 처리한 키토산의 표면에 보다 많은 기공이 생겨났음을 알 수가 있었으며, 그로 인해서 납이 보다 많이 흡착되어 있음을 알 수가 있었다. TEM의 결과로 봤을 때 고온·고압에 의해서 키토산 고유의 물결 무늬가 사라졌음을 알 수 있었고, 납 이온이 내부에는 흡착이 이루어지지 않고 대부분 외부에

흡착된 것으로 나타났다. -IR로 분석한 결과 형태상 고온·고압 처리하지 않은 기존의 키토산 형태를 유지하고 있음을 알

3) 고온·고압 처리를 통해서 변형된 키토산을 FT

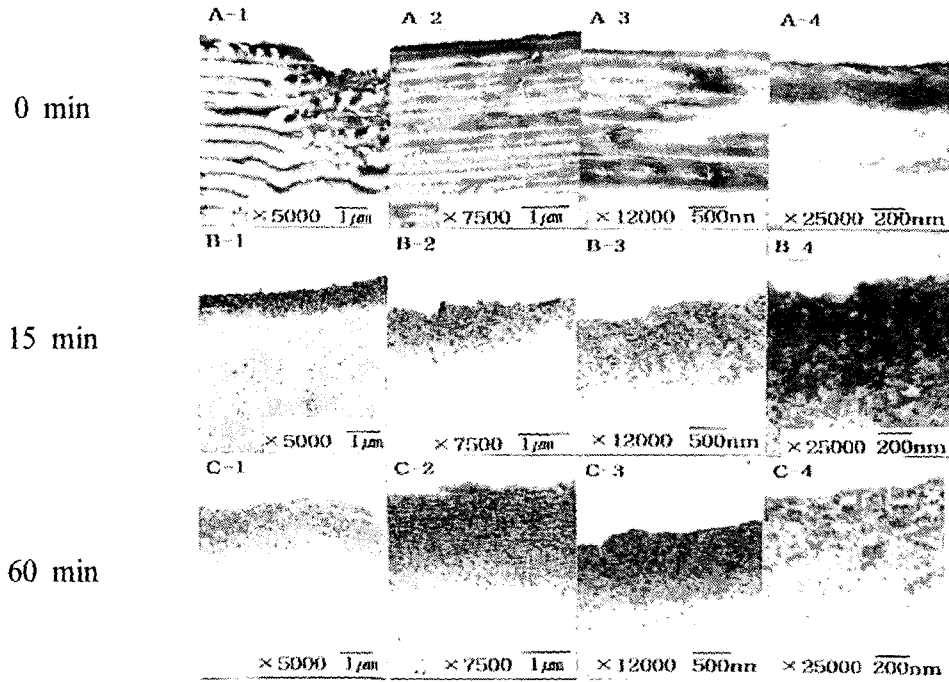


Fig. 5. Transmission electron microphotographs of chitosan before Pb²⁺ removal.

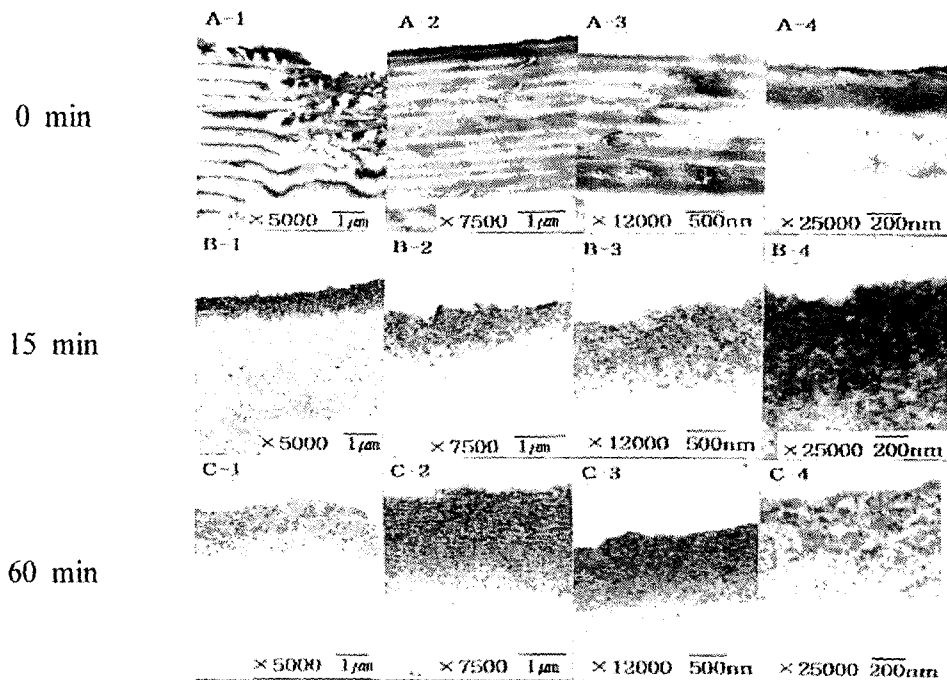


Fig. 6. Transmission electron microphotographs of chitosan after Pb²⁺ removal.

수가 있었다.

- 4) 전체적인 키토산의 납 흡착특성은 Langmuir 흡착 등온식을 따르는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 대구가톨릭대학교 일반연구비 지원에 의한 연구이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 이무열, 강현아, 양지원, 2000, 게껍질 충전 칼럼에 의한 납의 제거 특성, 대한환경공학회지, 22(10), 1747-1756.
- 2) 안호근, 라덕관, 문일식, 1997, 폐계·새우껍질로부터 키토산의 직접제조에 관한 연구, 대한환경공학회지, 19(6), 833-842.
- 3) 조정숙, 한정준, 이철호, 1992, Physical properties of chitosan film made from crab shell, Korean J. Food Sci. Technol., 24(6), 574-580.
- 4) Foster, A. B. and J. M. Webber, 1960, Chitin, Advances in Carbohydrate Chemistry, 15, 371-393.
- 5) No, H. K. and S. P. Meyers, 1995, Preparation of chitin and chitosan, Chitin Handbook, European Chitin Society, 475-489pp.
- 6) 김태영, 1999, 다공성 키토산 비드의 제조 및 이를 이용한 중금속 흡착, 전남대학교 대학원 석사학위논문, 1-11pp.
- 7) Guibal, E., I. Saucedo, M. Jansson-Charrier, B. Delanghe and Le Cloirec, 1995, Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives, Water Science Technology, 30(9), 183-190.
- 8) 안의수, 1996, 게 껍질에 숨겨진 비밀 키토산과 키토산, 한국생활환경학회지, 3(4), 1-5.
- 9) 김동석, 2002, 게 껍질에 의한 수중의 납 이온 제거, 한국환경과학회지, 11(4), 361-366.
- 10) Suh, J. H. and D. S. Kim, 2000, Comparison of different sorbents(inorganic and biological)

- for the removal of Pb²⁺ from aqueous solutions, J. Chem. Technol. Biotechnol., 75, 279-284.
- 11) 조성관, 김선정, 정병욱, 김재진, 최규석, 이영무, 1994, 부분 탈아세틸화된 키토산의 폐수처리 효과, 공업화학, 5(5), 899-903.
- 12) 손병일, 이근태, 강옥주, 2000, 키토산의 중금속 이온 흡착능에 영향을 미치는 인자, 한국키토산학회지, 5(4), 234-239.
- 13) 박영미, 2001, 키토산의 중금속이온 흡착 특성에 관한 연구, 이화여자대학교 대학원 박사학위논문, 35-93pp.
- 14) Ogawa, K. and K. Oha, 1984, X-ray diffraction study on chitosan-metal complexes, Academic Press, Orland, 327-345pp.
- 15) 김성현, 송기동, 노라운, 오정선, 1998, 키토산 분자량에 따른 Rhodamine 6G-Sodium Dodecyl Sulfate계의 응집효과에 관한 연구, 한국화학회지, 42(6), 672-678.
- 16) 김동석, 신주남, 2001, 게 껍질을 이용한 수중의 납 이온 제거에 미치는 pH의 영향, 대한환경공학회지, 23(9), 1575-1582.
- 17) 김동석, 2003, 산-염기 처리한 게 껍질에 의한 수중의 납 이온 제거, 한국환경과학회지, 12(4), 469-476.
- 18) Lee, M. Y., J. M. Park and J. W. Yang, 1997, Micro-precipitation of lead on the surface of crab shell particles, Process Biochemistry, 32, 671-677.
- 19) Kim, D. S. and B. Y. Park, 2001, Effects on the removal of Pb²⁺ from aqueous solution by crab shell, J. Chem. Technol. Biotechnol., 76, 1179-1184.
- 20) Suh, J. H., J. W. Yun and D. S. Kim, 1998, Comparison of Pb²⁺ accumulation characteristics between live and dead cells of *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*, Biotechnol. Lett., 20, 247-251.