

工學碩士學位論文

갑오징어 배로부터 키토산 및 탄산칼슘의 分離에 關한 研究

全南大學校 産業大學院

環境工學科

金 鍾 三

指導教授 金 勝 在

2001年 2月

갑오징어 배로부터 키토산 및 탄산칼슘의 分離에 關한 研究

全南大學校 産業大學院

環境工學科

金 鍾 三

上記者의 工學碩士 學位論文을 認准함

	所 屬	職 位	學 位	姓 名	
審査委員長	全南大學校	名譽教授	工學博士	李東日	(印)
審査委員	全南大學校	助教授	工學博士	趙成龍	(印)
審査委員	全南大學校	教 授	工學博士	金勝在	(印)

2001年 2月

목 차

List of Tables	i
List of Figures	ii
국문 초록	iv
1. 서 론	1
2. 실험	5
2.1 실험재료	5
2.2 실험방법	6
2.2.1 실험개요	6
2.2.2 키토산의 분리	7
2.2.3 탄산칼슘의 분리	8
2.2.4 실험분석	10
2.2.5 시 약	10
3. 결과 및 고찰	11
3.1 갑오징어 뼈의 성분분석	11
3.2 분리된 키틴, 키토산의 물리적 특성	11
3.3 분리된 갑오징어 키토산에 대한 <i>tolonium chloride</i> 의 흡착특성	14
3.3.1 농도의 영향	16
3.3.2 입자크기의 영향	17
3.3.3 pH의 영향	18
3.3.4 여러 흡착제의 흡착효율 비교	19
3.4 키토산- <i>tolonium chloride</i> 복합체의 탈착	19
3.4.1 pH의 영향	20
3.4.2 Ethanol의 영향	20
3.5 염료폐수에 대한 흡착	21
3.5.1 염료폐수의 특성	21
3.5.2 염료폐수에 대한 흡착능	23

3.6 분리된 탄산칼슘의 결정구조 및 입도분석	23
3.6.1 XRD에 의한 결정분석	24
3.6.2 SEM에 의한 결정형태 분석	27
3.6.3 Pore Size Analyzer를 이용한 입도분포 분석	29
4. 결 론	32
5. 참고문헌	33
(Abstract)	36

List of Table

Table 2.1	Characteristics of squid pen used in this experiment	6
Table 3.1	Solubility of chitin and chitosan	13
Table 3.2	Absorbance of toloum chloride in 624nm	15
Table 3.3	Effect of toloum chloride concentration on absorbance	17
Table 3.4	Effect of chitosan particle size on toloum chloride adsorption	18
Table 3.5	Effect of pH on dye adsorption	18
Table 3.6	Adsorption of toloum chloride to chitin and chitosan	19
Table 3.7	Effect of pH on the desorption of toloum chloride	20
Table 3.8	Effect of ethanol on the desorption of toloum chloride	21
Table 3.9	Quality for dye works of wastewater	22
Table 3.10	Equilibrium adsorption of dye works wastewater for various adsorbents ...	23
Table 3.11	Elemental analysis of 1M CaCl ₂ solution at various pH	24
Table 3.12	R. Factor of CaCO ₃ by XRD analysis obtained from squid pen	24
Table 3.13	Elemental analysis of CaCO ₃ obtained from squid pen	25

List of Figure

Fig. 1.1	The shape of <i>Sepia esculenta</i> Hoyle	1
Fig. 1.2	Structural formula of chitin and chitosan	2
Fig. 2.1	The shape of squid pen from <i>Sepia esculenta</i> Hoyle	5
Fig. 2.2	Separation process of chitosan and calcium carbonate	5
Fig. 2.3	Schematic flow diagram for chitin and chitosan separation	7
Fig. 2.4	Schematic diagram of reactor	9
Fig. 3.1	I. R. spectrum for chitin	12
Fig. 3.2	I. R. spectrum for chitosan	12
Fig. 3.3	Structural formula of tolonium chloride	14
Fig. 3.4	Wavelength scan for H ₂ O in 0.001%	15
Fig. 3.5	The standard curve of absorbance on tolonium chloride in 624nm	16
Fig. 3.6	Wastes water treatment process used in dye works plant	22
Fig. 3.7	XRD patterns of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 10min)	25
Fig. 3.8	XRD patterns of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 30min)	26

Fig. 3.9 XRD patterns of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 60min)	26
Fig. 3.10 SEM micrograph of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 10min)	27
Fig. 3.11 SEM micrograph of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 30min)	28
Fig. 3.12 SEM micrograph of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 60min)	28
Fig. 3.13 PSA patterns of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 10min)	30
Fig. 3.14 PSA patterns of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 30min)	30
Fig. 3.15 PSA patterns of CaCO ₃ obtained from 1M CaCl ₂ and 1M Na ₂ CO ₃ (at pH 7, 20 °C, 60min)	31

갑오징어 뼈로부터 키토산 및 탄산칼슘의 分離에 關한 研究

金 鍾 三

全南大學校 産業大學院

環境工學科

(指導教授: 金 勝 在)

(국문초록)

본 연구에서는 버려져 있는 갑오징어 뼈로부터 키토산과 탄산칼슘을 분리하였다.

6N HCl, 45% NaOH를 사용한 Hackman법으로 제조한 chitin, chitosan의 시편을 I. R.로 분석한 결과 Muzzarelli가 보고한 게 껍질로부터 얻어진 chitin, chitosan의 I. R. spectrum 들과 잘 일치하였다.

갑오징어 뼈로부터 분리한 키토산을 섬유색소인 toloum chloride에 흡착실험을 수행하여 높은 흡착능을 확인하였고, 염색공장에서 배출된 염료 폐수에 대한 흡착 실험결과 89% 이상의 흡착률을 얻었다.

한편, 키토산을 분리하는 과정에서 얻어지는 염화칼슘용액으로부터 탄산칼슘을 분리하였으며, 이를 ICP, XRD로 분석한 결과 순도는 98.2% 이었고, 중금속 함유량은 식품 및 의약품 첨가물 기준량 보다 훨씬 더 낮은 고 순도의 탄산칼슘이 제조되었다.

또한, 분리된 탄산칼슘의 결정구조를 SEM으로 확인한 결과 입방형과 판상형이 공존하는 전형적인 calcite결정 형태임을 알 수 있었으며, 이를 입도분석한 결과 입자 크기는 10-100 μm 의 범위 내에서 고르게 분포되어 있었다.

1. 서론

갑오징어는 우리나라 서해안, 일본, 중국 등의 연 근해에서 서식하고 있는 수산물로 연체동물 두족류에 속하며, 맛이 좋아 수산업상 중요한 어류이다.

생태학적 특성으로서는 低棲性과 群營性이 강하여 떼를 지어 다니고 성체의 크기는 17Cm 내외로 수심 10~20m 부근에 서식한다.(Fig. 1.1)[1][2]

특히 우리나라의 경우 남, 서해에서 최근 5년 간 어획고는 평균 29,000MT 정도이나 최근 약간 감소하는 추세이며, 월별로는 동절기인 11~2월 사이에 전체의 약 70%를 어획하고 있다.[3] 이렇게 어획된 갑오징어는 대부분이 횃감, 마른오징어 등의 식용으로 이용되며 이때 분리되어 나온 갑오징어 뼈는 생 뼈를 기준으로 매년 약 2,000MT으로 추정되는데, 극히 일부가 전래의 처방제로 이용되거나, 닭 사료의 첨가물 등으로 이용되고 있으며, 대부분은 여러 수산물과 함께 주로 해안가에 버려지고 있다. 특히, 재래시장, 식당 등에서는 육질과 분리되어 나온 뼈가 여러 수산 폐기물과 함께 아무렇게나 폐기되고 있어 유기물의 부식에 의한 심한 악취와 파리 등 해충발생으로 위생상 큰 문제가 되고 있는 실정이다.

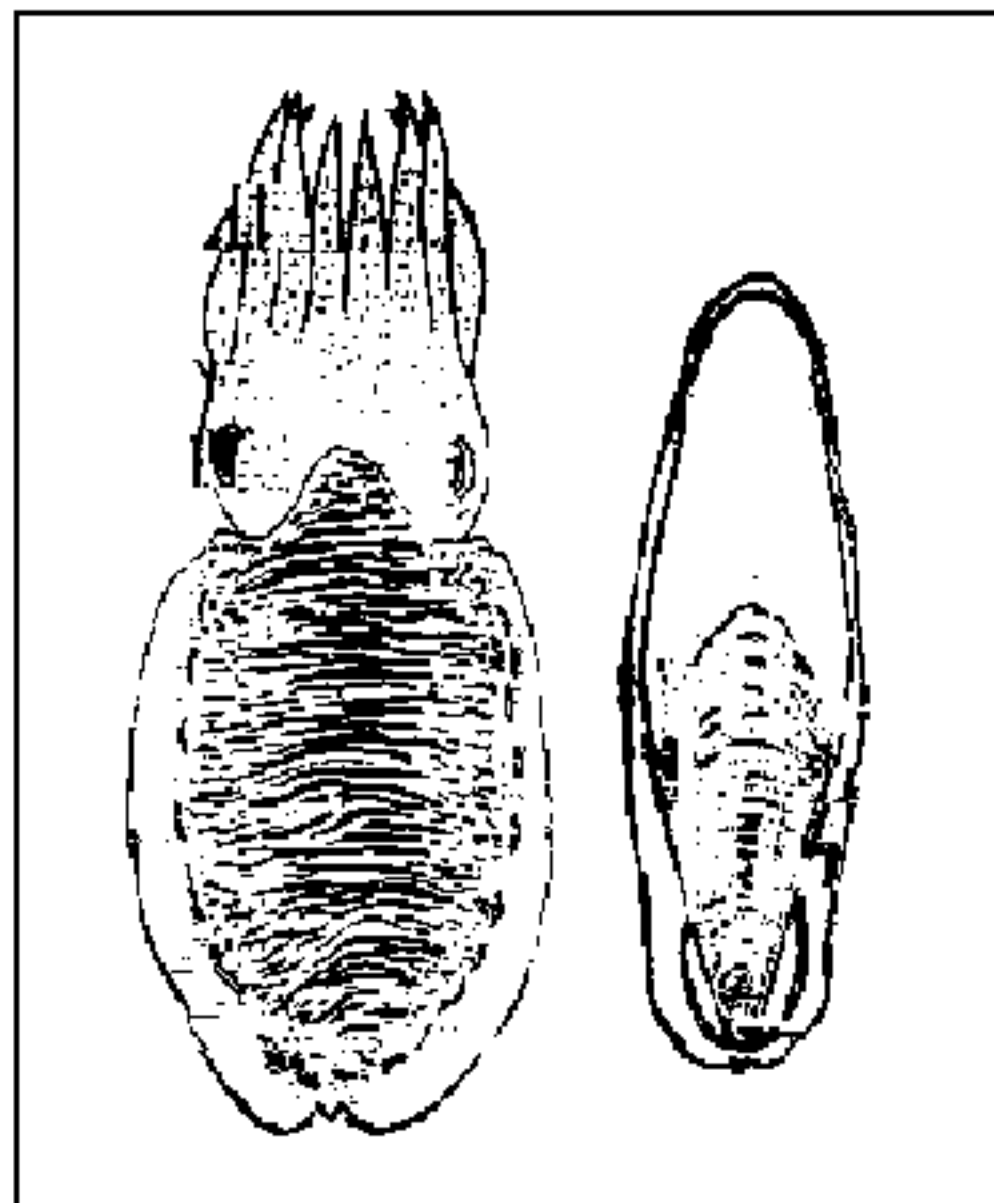


Fig. 1.1 The shape of *Sepia esculenta* Hoyle

갑오징어 뼈는 주로 탄산칼슘(CaCO₃), 키틴(chitin), 단백질(protein)로 구성되어 있으며, 갑오징어 뼈를 구성하고 있는 키틴(chitin)은 poly(β-(1,4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose)의 구조(Fig. 1.2)를 가진 셀룰로오스 다음으로 자연계에 풍부하게 존재하는 무독 분해성 천연 고분자 물질로 전 세계적으로 볼 때 매년 150,000 MT정도가 키틴질로 활용되는데 이는 전체 유기물 중에 대략 20%를 차지한다.[4]

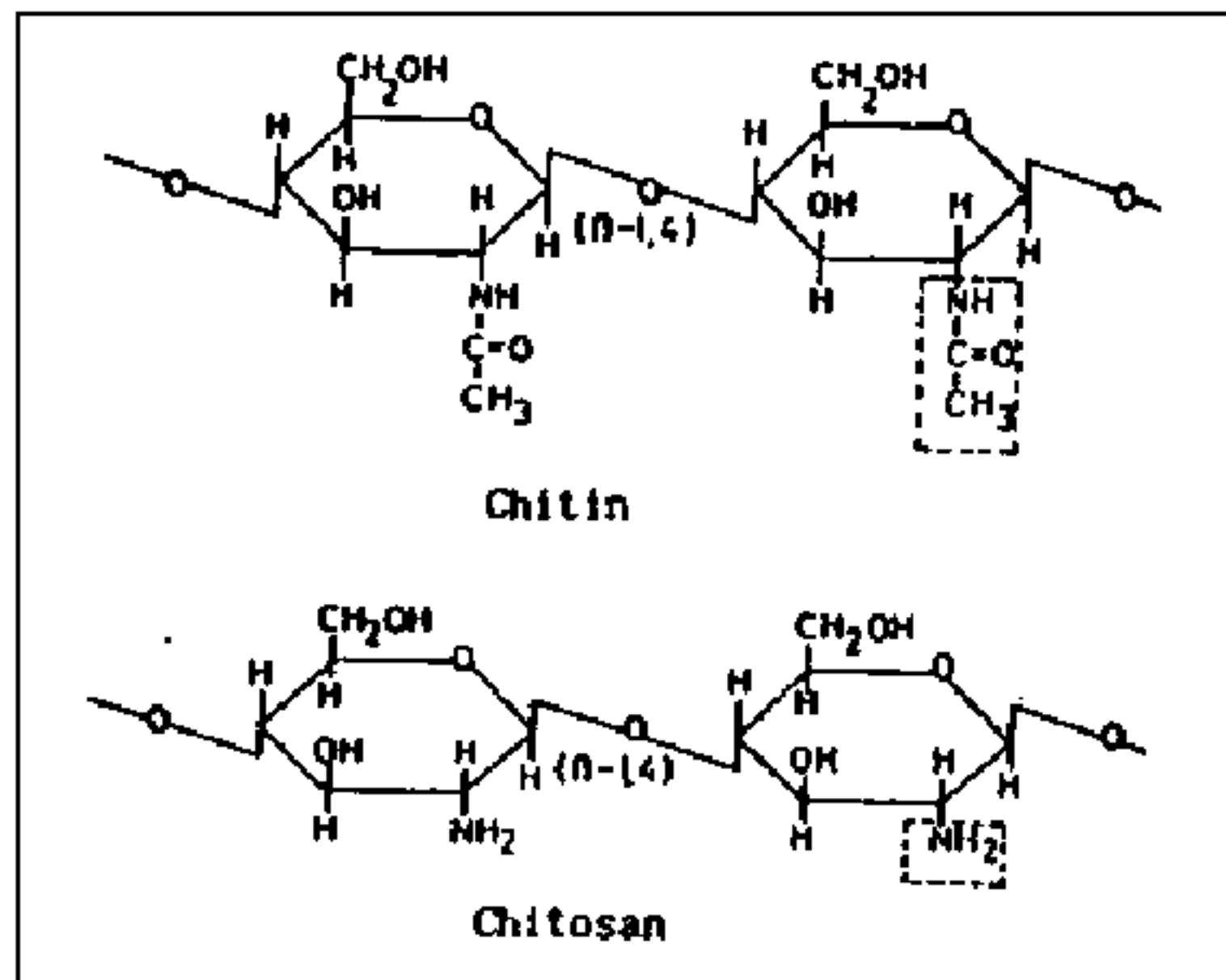
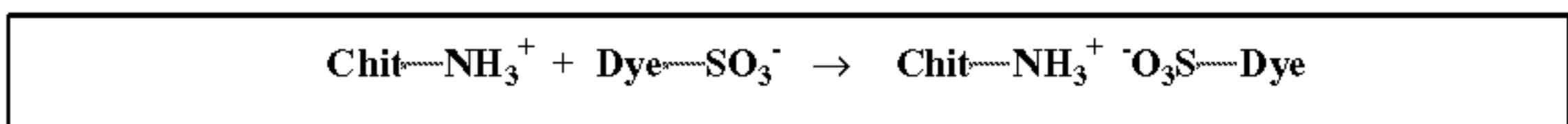


Fig. 1.2 Structural formula of chitin and chitosan

한편, 키틴은 화학적으로 탈 아세틸화시켜 키토산을 얻을 수 있으며[5], 게껍질, 굴껍질 및 새우껍질로부터 키토산을 추출하여 여러 제품으로 상품화되고 있다.

키토산은 선형의 polyamine으로서 전하의 농도가 높은 polyelectrolyte이며, 반응성이 강한 아미노기와 히드록시기를 가지고 있으므로 분말, 용액, 섬유, 필름 등 다양한 물성의 소재로 이용 가능한 성질 등을 가지고 있다.[6]

갑오징어 뼈에 함유된 키틴과 단백질은 고분자물질이며, 전하를 띤 관능기를 가지고 있으므로 색소와 결합능력이 뛰어나며, 키토산-색소의 결합이 이온 결합에 의하여 다음과 같은 반응이 이루어진다.



이 경우 키토산-색소의 흡착반응에는 반응용액의 pH가 깊은 영향을 미치게 되며, 흡착제-색소의 흡착에는 흡착제와 색소의 화학구조에 따라 이온 결합 외에도 Van der Waal's force, 수소결합, 소수성 상호작용 등의 힘이 작용한다.[7]

한편, 탄산칼슘은 열적 및 화학적으로 안정하기 때문에 종이, 플라스틱 및 고무의 보강제 나 충전제, 중량제 등으로 많이 사용되고 있다.[8] 최근에는 치약, 광택제, 페인트, 안료, 에나멜, 인쇄잉크, 화장품, 플라스틱공업, 제지공업, 화학공업 등에서 귀중한 자원으로 그 수요가 증가하고 있으며, 기능성 탄산칼슘의 제조공정 개발로 인하여 식품 첨가물 및 의약품으로도 응용되고 있고, 특히 석재 복합 신소재의 매우 효과적인 충전제로서 대량 사용 가능성이 보고되고 있다.[9-10]

탄산칼슘은 결정구조에 따라 菱面體晶系(rhombic system)의 calcite와 斜方晶系(orthorhombic system)의 aragonite 그리고 六方晶系(hexagonal system)의 vaterite로 구분되며 각각은 동질이상(polymorphism)물질로[11] 이들 중 calcite가 가장 안정한 형태이고, vaterite가 가장 불안정하다.[12]

또한, aragonite와 vaterite는 물이 존재하지 않으면 상온 상압에서 calcite로 전이되지 않으나 가열에 의해 aragonite는 500℃부근에서 흡열반응에 의해 calcite로 전이되고, vaterite는 470℃부근에서 발열반응에 의해 calcite로 전이된다.[13]

탄산칼슘은 1850년경 처음으로 J. and E. Sturge Ltd. (Birmingham, England)에서 염화칼슘과 탄산나트륨으로부터 제조하여 염화나트륨을 분리한 후 건조하는 간접적 방법으로 생산되었다.[14] 그 후 여러 가지 탄산칼슘의 제조 방법이 개발되었고, [15] 최근에는 탄산소다를 가성화 할 때 부산물로 생기는 탄산칼슘을 회수하는 방법(by-product process, lime-soda process)과 암모니아-소다 공정의 부산물인 CaCl₂ 수용액을 Na₂CO₃ 또는(NH₄)₂CO₃ 수용액과 반응시켜 탄산칼슘을 얻는 방법(calcium chloride process, soda process)[16] 그리고 석회석을 소성 하여 얻은 생석회를 수화하여 석회유를 만들고 여기에 석회석 소성시 배출되는 탄산가스를 직접 주입하여 제조하는 방법(carbonation process)등 이 주로 이용되고 있다.[17]

따라서 본 연구에서는 갑오징어 뼈를 이용하여 Hackman법으로 흡착제인 키틴과 키토산을 추출하여 이에 대한 물리적 특성을 고찰하였고, 모델 색소로 toloum chloride를 선택하여 갑오징어 뼈로부터 추출한 키틴과 키토산이 색소 흡착제로서의 유망한지 여부를 확인하였다. 또한, 여러 반응 조건하에서 색소의 탈착 특성을 규명하여 흡착제의 회수 가능성 여부도 확인하였고, 이들 흡착제를 실제 염색 공장에서

타올을 염색하고 난 다음 배출되는 염료 폐수에 적용하여 이에 대한 흡착제로서 이용 가능성 여부도 확인하였다.

한편, 갑오징어 뼈로부터 키틴과 키토산을 추출하는 과정에서 얻어지는 CaCl_2 용액을 회수한 다음 calcium chloride process 과정을 응용하여 탄산칼슘을 제조하였으며, 제조된 탄산칼슘은 반응온도, pH, 체류시간에 따른 결정구조 및 형태, 입도 분포를 고찰하여 적절한 탄산칼슘의 조제 여부를 확인하였다.

이상과 같은 연구를 통하여 쓸모 없이 폐기되고 있는 갑오징어 뼈로부터 키토산 및 탄산칼슘을 분리하여 색소 흡착제로서의 이용가능성 및 공업용 소재로서의 이용가능성 여부를 확인하였으며, 이와 더불어 폐기된 갑오징어 뼈를 자원화 함으로써 자원의 재활용은 물론 수산폐기물의 효율적인 처리와 환경보호에도 기여할 수 있음을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

갑오징어의 육질을 식용으로 사용한 후에 유리되어 나오는 뼈는 대부분 아무데나 버려지기 때문에 주로 재래시장의 수산물 폐기장에서 폐기된 뼈를 수집하여 실험에 필요한 양을 채취하였다.

시료로 총 453 개(건조시 약 6.5Kg)의 뼈를 수집하였으며, 이는 주로 참갑오징어(*Sepia esculenta* Hoyle)와 아시아 참갑오징어(*Sepia recurvirostris* Steenstrup)의 뼈이었다. (Fig. 2.1)

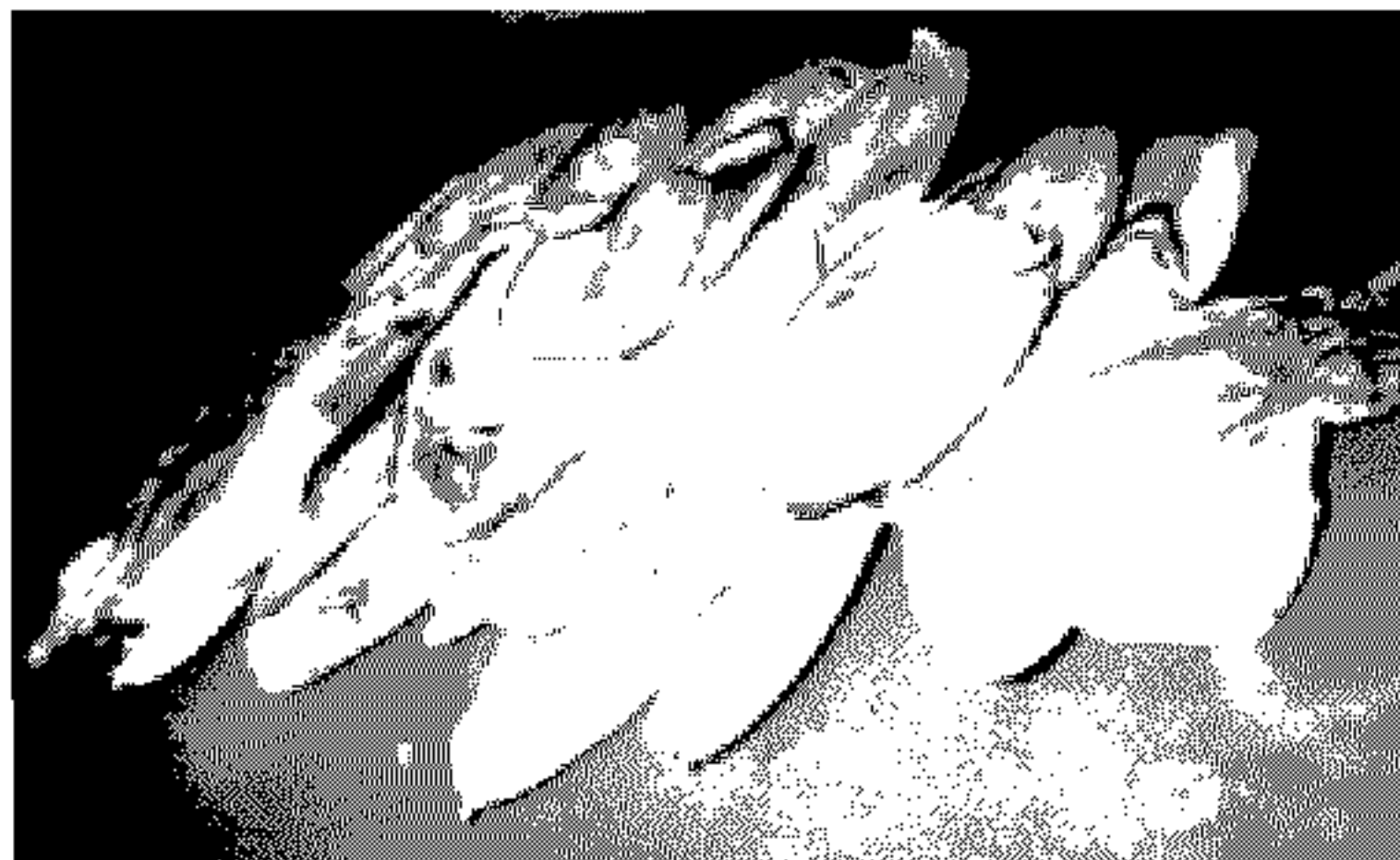


Fig. 2.1 The shape of squid pen from *Sepia esculenta* Hoyle

한편, 이 중에서 50개의 임의 표본을 취하여 그 성상을 조사한 결과를 Table 2.1에 나타냈다.

갑오징어의 생 체중은 평균 310g이었으며, 생 뼈의 무게는 21.2g으로 그 중량비는 6.8%였다.

한편, 생 뼈는 항온기(150℃)에서 48시간이상 건조시켰으며, 수분 함량은 약 30%로 이를 건조시켜도 길이나 둘레는 거의 변화하지 않았다.

Table 2.1 Characteristics of squid pen used in this experiment

(Average of 50 squid pens)

	Fresh pen(A)	Dried pen(B)	% (B/A)
Weight	21.2g	14.8g	69.8
Length	14.3cm	13.6cm	95.1
Girth	11.6cm	11.1cm	95.7

2.2. 실험방법

2.2.1. 실험개요

갑오징어 뼈를 수거하여 6N HCl로 탈회시킨 다음 거름종이로 걸러 고형물은 키틴과 키토산을 조제하는데 이용하였고, 여액은 탄산칼슘을 제조하는데 사용하였다.

전체적인 실험개요는 Fig. 2.2에 나타내었다.

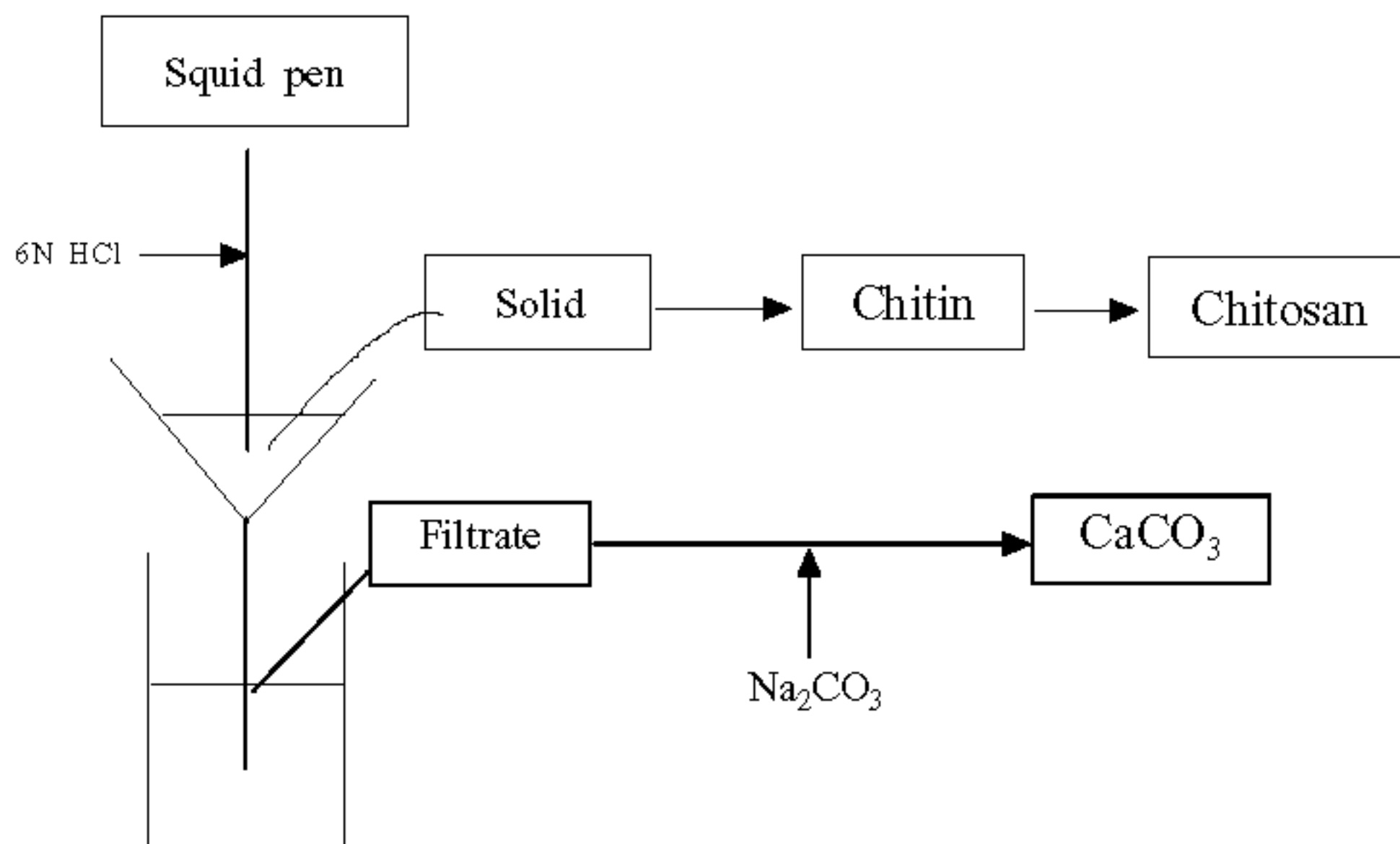


Fig. 2.2 Separation process of chitosan and calcium carbonate from squid pen

2.2.2. 키토산의 분리[18]

Fig. 2.3에 나타낸 바와 같이 갑오징어 뼈로부터 키토산을 분리하기 위해 갑오징어 뼈의 탈회과정, 탈 단백질과정을 거쳐 키틴을 추출하였고, 이를 탈 아세틸화 반응을 시켜 최종적으로 키토산을 분리하였다.

이렇게 분리된 키틴과 키토산은 I. R. Spectrum을 이용하여 비교 분석하였다.

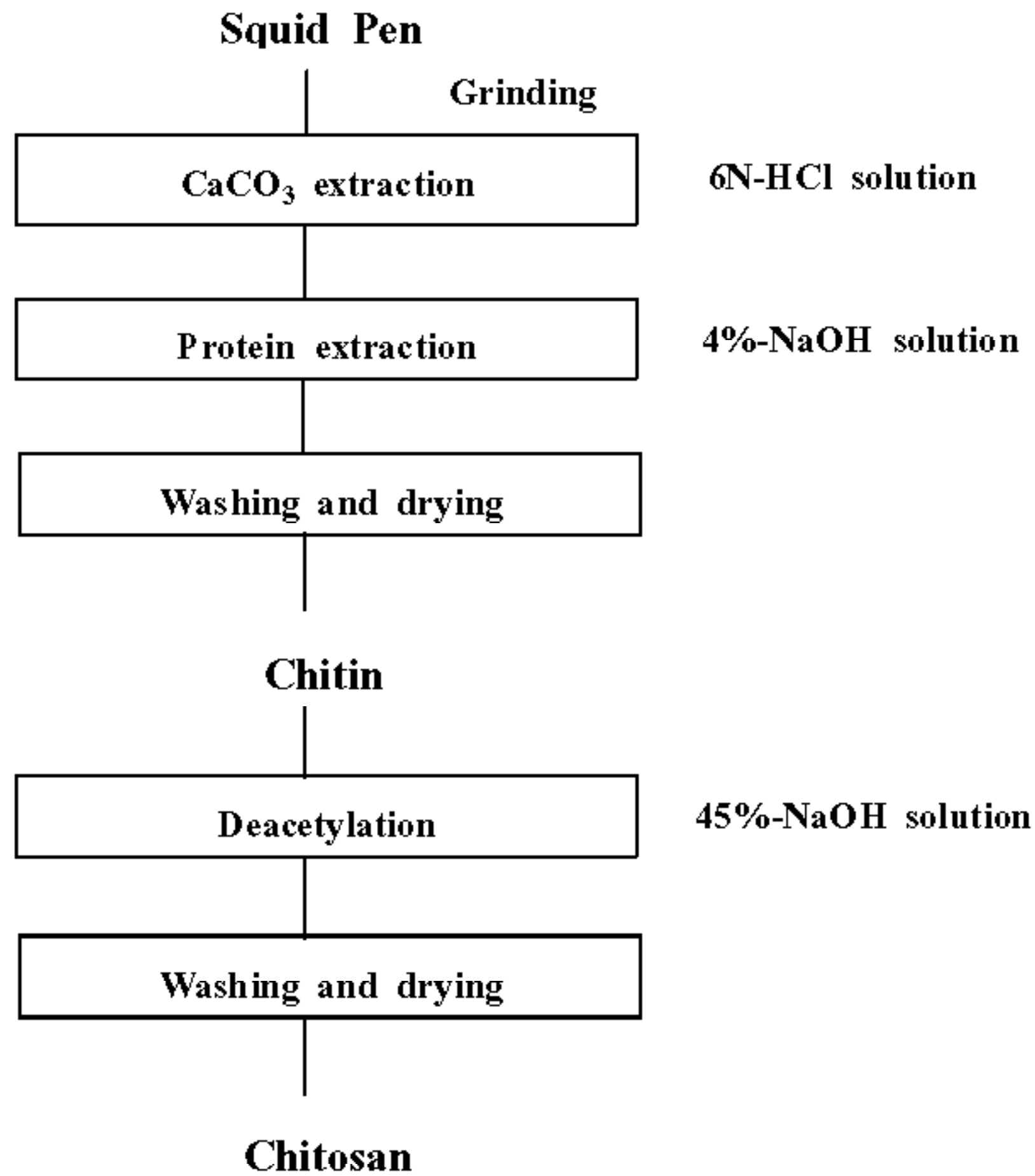


Fig. 2.3 Schematic flow diagram for chitin and chitosan separation

(1) 갑오징어 뼈의 탈회[19]

수세, 건조시킨 갑오징어 뼈 가루(835g)을 플라스틱 수조에 넣은 다음 6N HCl을 가하고 가끔 저으면서 탈회(demineralization)반응을 24시간동안 실온에서 진행시켰다.

탈회 반응을 일시 정지시킨 후 깔때기로 거른 후 걸러진 고형물은 더 이상 거품이 나지 않을 때 2N HCl 용액에 담가 24시간 동안 가끔 저어주면서 추가로 탈회(demineralization)시켰다.

한편 거른 여액 중 200ml를 취하여 소정량의 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 를 가하여 가열하여도 침전(CaC_2O_4)이 생기지 않을 때까지 탈회를 반복하고 세척, 건조하여 여과하였으며 이후 실험의 정확성을 기하기 위하여 탈회를 2회 반복하였다.

(2) 키틴의 추출[20]

위 과정에서 갑오징어 뼈를 탈회(demineralization)시킨 다음 얻어진 시료를 증류수로 pH가 7이 될 때까지 수 차례 씻고 건조시켰다(128.3 g, 수율 15.4%).

이렇게 하여 얻어진 분말에다 4% NaOH 용액 1L를 가하고 100℃에서 저어 주면서 12시간 가열하여 단백질을 제거하였으며, 이를 뜨거운 증류수에 30분간 담가 두었다가 수 차례 냉각 증류수로 씻은 다음 ethanol로 재차 수 차례 씻어 건조하였다(81.1 g 수율 9.7%).

(3) 키토산의 추출[21]

위에서 조제한 키틴 50g에 45% NaOH용액 3L를 가하고 96℃에서 1시간 가열하였다. 이를 냉각시킨 다음 증류수를 가한 후 여과하고 이를 증류수에 담가 가온하여 pH indicator로 중성이 될 때까지 수 차례 씻었다. 이를 ethanol과 냉각 에테르로 한 차례 씻어준 다음 건조하여 17.8g을 얻었다(Fig. 2.4, 수율 35.5%, 이론적 수율 42.6%).

2.2.3. 탄산칼슘의 분리

본 실험에서는 아래 반응식에 의해 갑오징어 뼈로부터 키토산을 분리하는 과정에서 생성되는 CaCl_2 용액을 이용하여 탄산칼슘을 제조하였다.

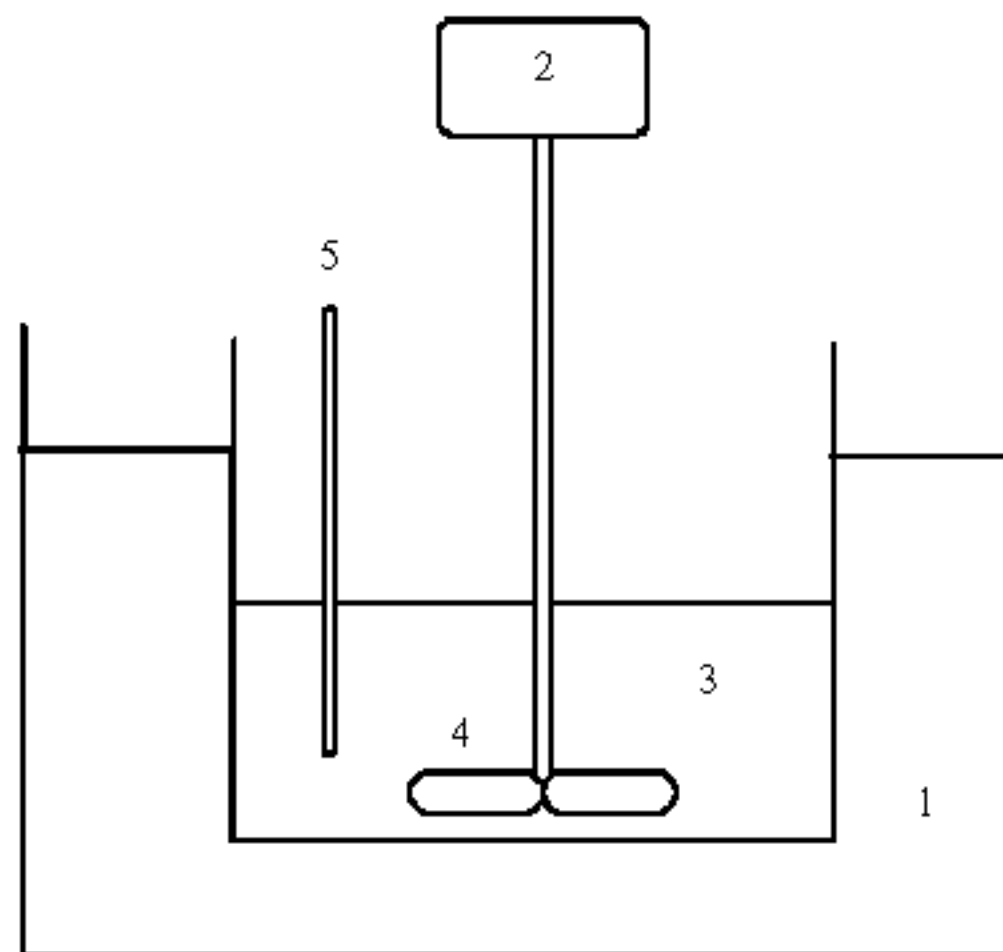
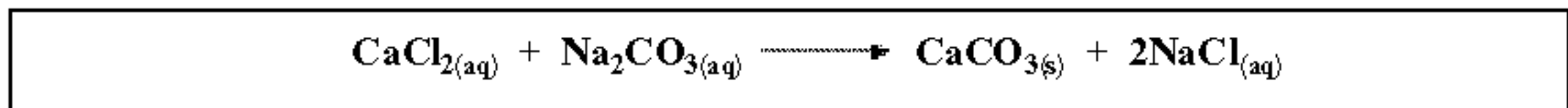


실험과정에서 얻어진 CaCl_2 용액은 Hackmann법을 사용하여 키토산을 제조하는 과정에서 생성된 것으로 강한 산성을 나타내므로 이 용액에 추가로 갑오징어 뼈가

투를 반응시켜 pH가 6이 되면 반응을 중단하고 여과하였다.

한편, 여과된 염화칼슘 용액 속에 포함된 불순물 및 중금속을 제거하기 위해 0.1M NH₄OH 용액을 조정액으로 하여 pH 7, 8, 9, 10, 11로 조절하면서 알칼리 침전을 실시하였다.

이렇게 정제된 pH 11의 CaCl₂의 용액을 0.1M HCl을 가하여 다시 pH 7로 조정 한 다음 회분식 반응기(Fig. 2.4)속에서 아래 반응식에 따라 1M Na₂CO₃과 반응시켜 탄산칼슘을 얻었다.



- | | | |
|---------------|----------------|------------|
| 1. Water bath | 2. Motor | 3. Reactor |
| 4. Impeller | 5. Thermometer | |

Fig. 2.4 Schematic diagram of reactor

반응조건은 교반속도를 100rpm정도로 고정하였고, 반응온도는 20℃에서 반응기 내에서 반응생성물의 체류시간을 10분, 30분, 60분으로 유지하였다.

일정시간 경과 후 반응 생성물을 채취하여 여과한 후 에탄올로 수회 세척한 다음 110℃에서 1시간 이상 건조한 시료를 데시케이터 내에서 보관한 뒤 생성물의 분석에 이용하였다.

2.2.4. 실험 분석

본 실험에서 각종 분석은 전남대학교 공과대학 부속공장내 기기분석실에 의뢰하였다.

갑오징어 뼈의 구성성분은 원자흡수 분광기(AAS)를 이용하였으며, 갑오징어 뼈로부터 분리된 키틴, 키토산의 적절한 조제 여부는 I. R.(Nicolet 520P, Polaris/ICON)을 이용하여 확인하였다.

또한, *tolonum chloride*의 흡착 및 탈착량에 대한 정량은 흡광 분광 광도계 (UV/Visible Absorption spectrophotometer, Shimadzu Model 1201)를 사용하여 흡광도를 측정하는 방법을 이용하였다.

한편, 탈회 후 걸러진 여액 속의 불순물(Cd^{2+} Pb^{2+} Mg^{2+} 등)의 제거 상태확인 및 제조된 탄산칼슘 속에 포함된 중금속 함유량은 ICP를 이용하였으며, 분리된 탄산칼슘은 X-Ray Diffractometer (RIGAKU, DMAX/1200)를 이용하여 2θ 값 및 R. factor값을 측정하였고, Scanning Electron Microscope (JEOL, JEM-2000FXII)를 이용하여 결정 형태를 분석하였다.

또한, Pore Size Analyzer (Malvern PSA)를 이용하여 입도 분포를 분석하였다.

2.2.5. 시 약

갑오징어 뼈의 탈회와 키틴, 키토산을 분리하기 위해 1급시약(순도 99.9%)인 HCl, NaOH, CH_3COOH , C_2H_5OH 등을 사용하였으며, 탄산칼슘을 제조하기 위해 1급시약 (순도99.9%)인 Na_2CO_3 을 사용하였다.

갑오징어 키토산과의 흡착 능을 비교하기 위해 게 키틴(평균분자량 170만, 탈아세틸화도 13%, 단백질 함량 0.1% 이하)과 키토산(평균분자량 80만, 탈 아세틸화도 90%)은 (주) 금호화성에서 구입하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 갑오징어 뼈의 성분 분석

실험에 앞서 갑오징어 뼈의 구성 성분을 알아보려고 수세 건조시킨 뼈를 100 μm 정도의 입자 크기로 샘플링 하여 항온기에 건조시킨 후 성분 분석한 결과, 시료 1g을 10% 염산 수용액 100ml에 용해한 후 키틴질 0.375ml (37.5%)를 얻었다.

이 용액을 다시 400배로 희석하여 칼슘의 농도를 분석한 결과 0.00052%를 나타내었으며, 이를 통하여 갑오징어 뼈 1g속에 포함된 칼슘의 양이 $0.00052 \times 400 = 0.208\text{g}$ 임을 알 수 있었고, 갑오징어 뼈에 포함된 탄산칼슘의 양은 62.4%임을 확인할 수 있었다.

즉 갑오징어 뼈의 구성성분을 분석한 결과 대부분은 키틴질과 탄산칼슘으로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

3.2. 분리된 키틴, 키토산의 물리적 특성

3.2.1. I. R. spectrum

위에서 조제한 갑오징어 뼈의 키틴, 키토산의 I. R. spectrum은 Fig. 3.1에서 보인 바와 같이 키틴은 3441 cm^{-1} 에서 -OH peak, 2918, 2868 cm^{-1} 에서 -NH peak, 1658, 1550, 1382, 1321, 1084 및 1031 cm^{-1} 에서 특징적인 amide band를 보였다.

이들은 각각 CONH면의 NH에 대한 CO의 stretching, CN결합에 대한 CO stretching, CH₂ wagging을 나타낸다.

chitosan은 Fig. 3.2에서 보인 바와 같이 amide band의 특징적인 띠를 상실하고 대신 1479 cm^{-1} 에서 -NH₂의 강한 흡수 띠를 보였으며, 855 cm^{-1} 에서 새로운 띠를 보였다. 또한, 1655 cm^{-1} 부근에서 =C=O에 귀속되는 흡수 띠가 나타나지 않았으며, 이는 갑오징어 뼈로부터 추출한 키틴이 효과적으로 탈 아세틸화 되었다는 것을 의미한다.

한편 Muzzarelli가 보고한 게 키틴과 키토산의 I. R. spectrum도 함께 조사하였던 바, Fig. 3.1과 Fig. 3.2의 것과 아주 유사하였다.

이러한 사실들은 본 실험에서 키틴과 키토산이 적절하게 조제되었음을 의미한다.[22]

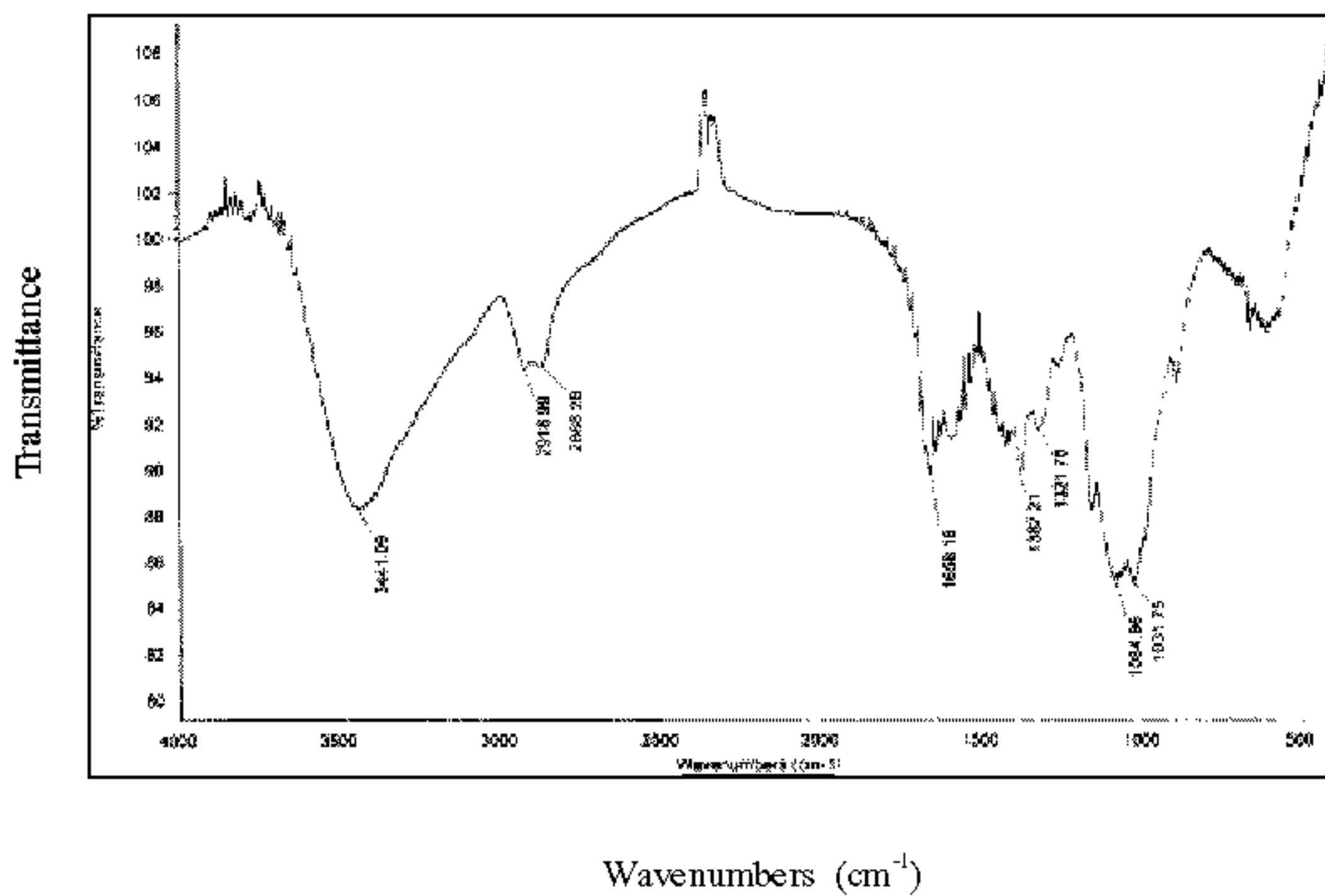


Fig. 3.1 I. R. spectrum for chitin

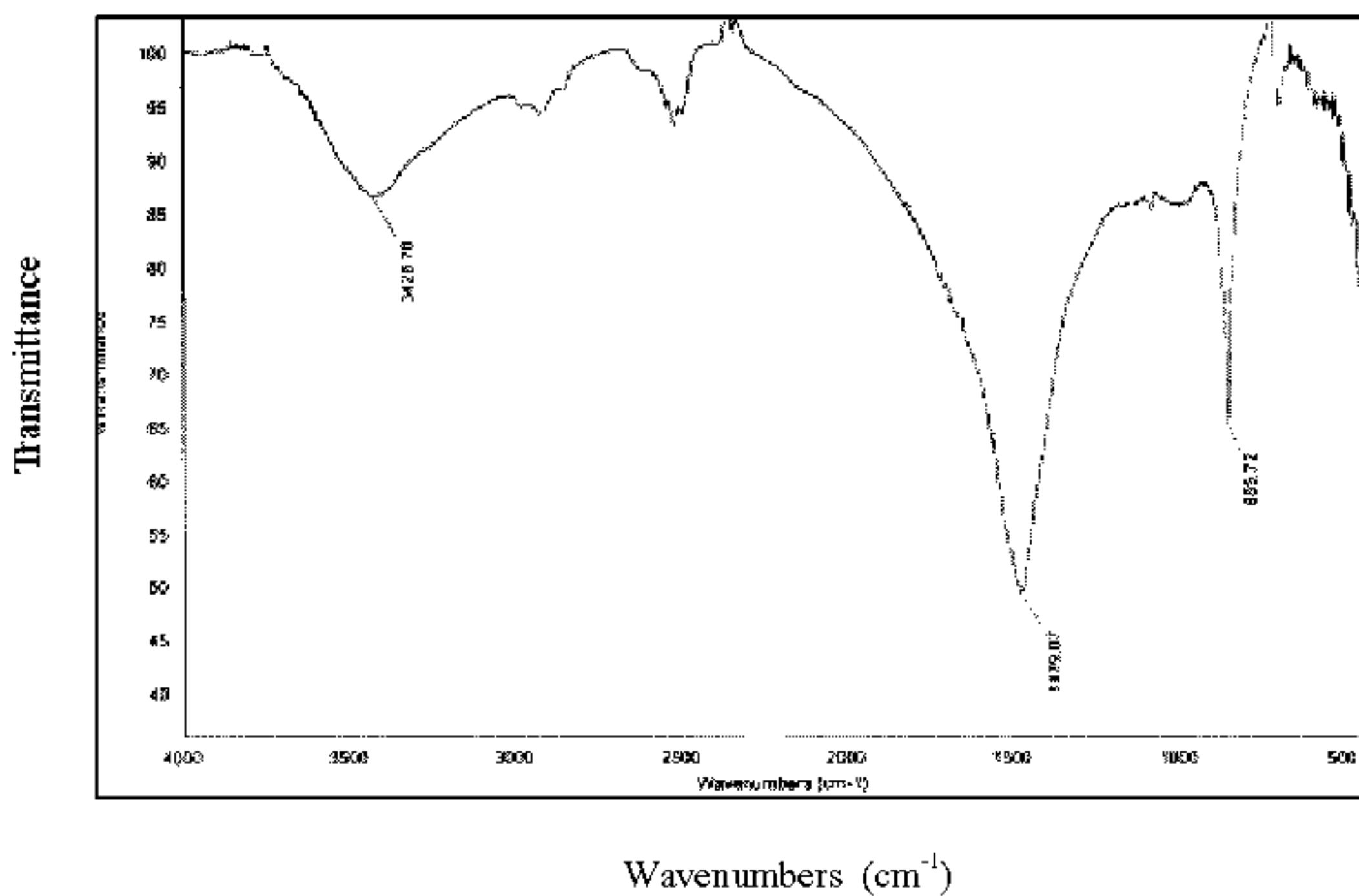


Fig. 3.2 I. R. spectrum for chitosan

3.2.2. 용해성

갑오징어 뼈에서 추출한 시료의 용해성을 조사하고자 각 시료 10mg에 각 용매 2 ml를 가하여 하루동안 흔들면서 그 용해성을 조사하였다.

Table 3.1에서 보는 바와 같이 갑오징어 뼈로부터 분리된 chitin이나 chitosan은 껍질에서 유래한 chitin이나 chitosan과 동일한 용해성을 가지고 있음을 알 수 있다.

즉, chitin은 진한 염산과 10N NaOH용액에 용해되었으며 증류수, 초산, 알코올, 알칼리 수용액에는 용해되지 않았으며, chitosan은 1N HCl, 10N NaOH, 20% CH₃COOH에 용해되었고 시험한 나머지 용매에는 녹지 않았다.

이는 갑오징어 뼈에서 추출한 키토산의 경우 산과 염기에서 쉽게 용해되므로 산업현장에서 발생하는 폐수를 흡착 정화하는 흡착제로서 이용하고자 할 경우 그 폐수를 전처리 과정을 통해 중성상태로 유지하여함을 보여주는 것이다.

Table 3.1 Solubility of chitin and chitosan prepared from squid pen and red crab shell

Sources	Solvents							
	H ₂ O	12N HCl	1N HCl	10N NaOH	1N NaOH	2% CH ₃ COOH	100% CH ₃ COOH	95% C ₂ H ₅ O
Squid pen powder	-	+	+/-	+	-	-	-	-
Demineralized squid pen	-	+	-	+	+/-	-	-	-
Squid pen chitin	-	+	-	+	-	-	-	-
Squid pen chitosan	-	-	+	+	-	+	-	-
Red crab chitin	-	+	-	+	-	-	+/-	-
Red crab chitosan	-	-	+	+	-	+	-	-

+: soluble, +/-: partially soluble, -: insoluble

3.3. 분리된 갑오징어 키토산에 대한 tolonium chloride의 흡착특성

위와 같이 분리된 갑오징어 키토산에 대한 색소의 흡착 특성을 규명하고자, 물과 에탄올을 포함한 유기 용매에 잘 용해되며, pH변화에 따라서 색의 변화가 적은 특성을 갖는 색소 중 비단을 염색하는데 사용되고 있는 tolonium chloride (Fig. 3.3)를 선택하여 다음과 같은 방법으로 실험하였다.

키토산 500mg을 시험관에 넣고 0.005% tolonium chloride 용액 5ml씩을 가하고 3분간 진탕한 다음 원심 분리하여 상징액의 흡광도를 측정하여 미 흡착된 색소의 양을 측정하고, 시험관에 가한 색소의 총량에서 이를 감하여 흡착된 tolonium chloride의 양을 계산하였다.

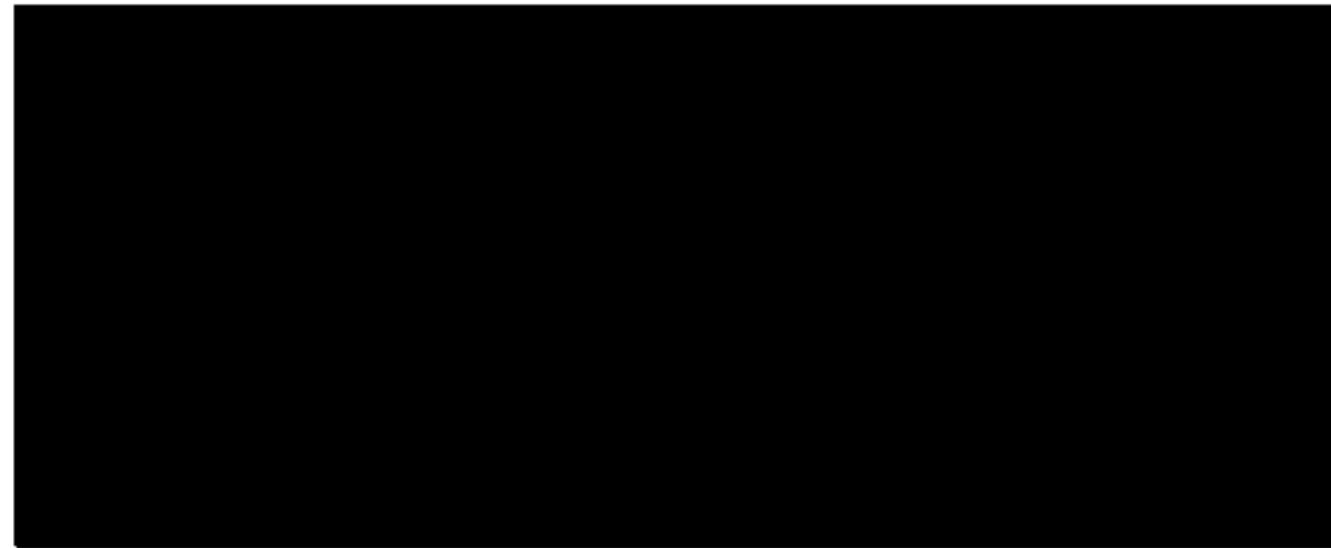


Fig. 3.3 Structural formula of tolonium chloride

갑오징어 뼈에서 얻은 키토산에 대한 색소 tolonium chloride의 흡착특성을 알아보기 위해서 색소의 농도, 키토산 입자의 크기 및 pH의 변화에 따른 흡착 특성을 알아보았다.

tolonium chloride의 흡착 및 탈착량의 정량을 위한 표준 정량곡선을 작성하기 위해 tolonium chloride 색소를 증류수에 용해하여 0.01%로 희석하여 흡광도를 측정하였으며, 그 결과 Fig. 3.4에서 보인바와 같이 624nm에서 최대 흡광도를 나타냈다.

따라서 624nm에서 tolonium chloride를 농도별로 흡광도를 측정하였으며 그 결과 Table 3.2와 같았다.

또한 이를 바탕으로 표준 정량 곡선을 작성한 결과 Fig. 3.5에 보인바와 같이 0.003% 농도 이내에서 직선관계를 유지하였으며, 이후 실험에서는 미리 작성한 표준곡선에서 그 농도를 읽어 흡착량과 탈착량을 정량하였다.

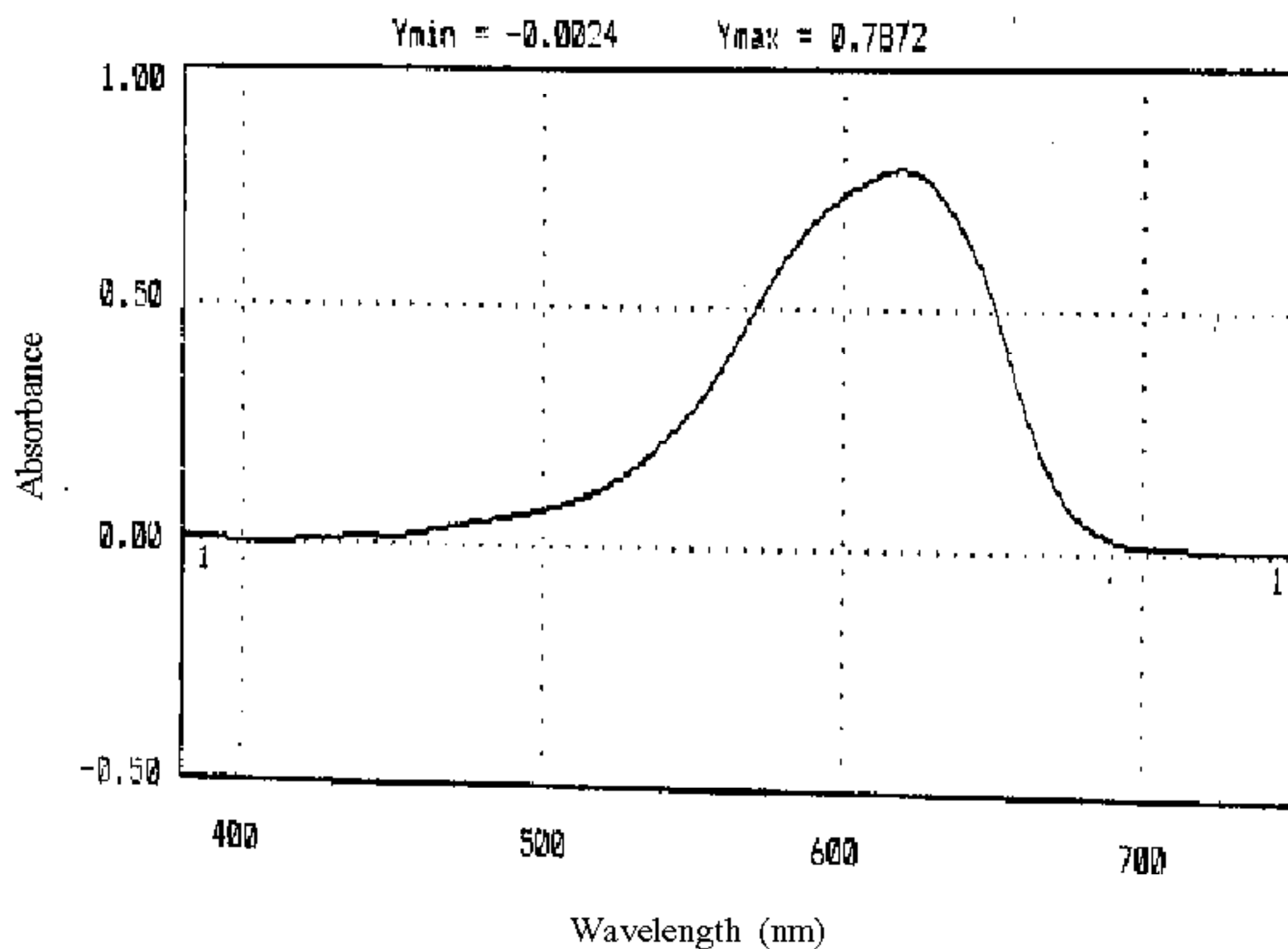


Fig. 3.4 Wavelength scan for H₂O in 0.001%

Table 3.2 Absorbance of tolonium chloride in 624nm

Tolonium chloride(%) $\times 10^{-4}$	Absorbance (in 624nm)
1.0	0.051
2.5	0.127
5	0.334
10	0.671
20	1.341
30	2.027
40	2.346
50	2.571

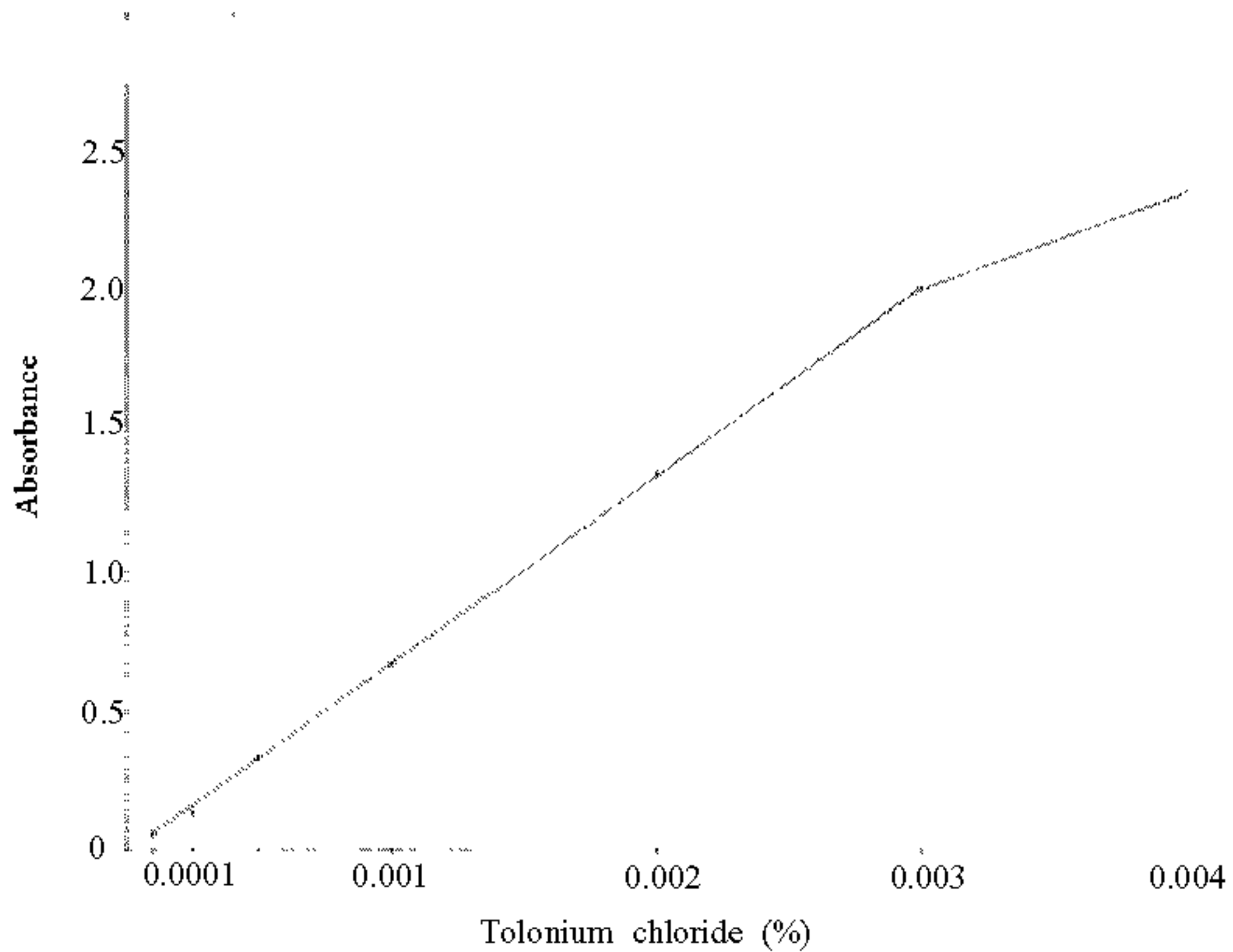


Fig. 3.5 The standard curve of absorbance on tolonium chloride in 624nm

3.3.1. 농도의 영향

tolonium chloride 용액의 농도가 갑오징어 뼈에서 분리된 키토산의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 키토산 500mg에 여러 농도의 tolonium chloride 용액 5ml씩 가한 다음 그 흡착률을 조사하였다.

Table 3.3에 보인 바와 같이 tolonium chloride의 농도가 0.005%에서 74.4%의 최대 흡착률을 나타냈으며, 그 농도가 증가함에 따라 그 흡착율이 점점 감소하였다.

이는 키토산을 이용하여 용액중의 색소를 제거하고자 할 경우 회석하기 전 진한 용액상태에서 키토산을 가하면 보다 효율적으로 적은 양의 흡착제를 가지고 색소를 제거할 수 있음을 의미한다.[23]

Table 3.3 Effect of tolonium chloride concentration on absorbance

Concentration $\times 10^{-3}(\%)$	Absorbance (624nm)	Proportion of adsorption (%)	Amounts of adsorption ($\mu\text{g}/\text{mg}$)
1.0	0.283	61.0	0.061
2.5	0.573	69.6	0.174
5.0	0.470	74.4	0.372
7.5	0.764	72.3	0.542
10	0.601	71.6	0.716
15	1.000	63.7	0.956
20	1.202	65.8	1.316
30	1.284	49.0	1.460
50	1.223	34.0	1.720

3.3.2. 입자 크기의 영향

키토산의 입자 크기가 tolonium chloride의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 키토산 분말을 입자의 크기별로 분별한 다음 tolonium chloride의 흡착율을 측정하였다. Table 3.4 에 나타난 대로 입자의 크기가 작을수록 흡착률이 증가하여 입자크기 150 μm 이하의 키토산의 경우 본 실험조건에서 높은 흡착율을 나타내었다.

이는 키토산의 입자의 크기가 작을수록 단위 면적 당 흡착면적이 증가하기 때문으로 판단되며, 이는 흡착제의 입자크기는 가급적 150 μm 이상으로 최소화시켜야 할 것으로 보인다. 따라서 이후에는 입자의 크기를 150 μm 로 하여 실험을 하였다.

Table 3.4 Effect of chitosan particle size on tolonium chloride adsorption

Particle Size (μm)	Absorbance (624nm)	Proportion of adsorption (%)
30	0.3219	70.6
60	1.0340	71.9
90	0.9272	72.0
80	1.0859	71.2
100	0.9758	76.4
150	0.1795	94.6

3.3.3. pH의 영향

키토산과 색소 *tolonium chloride*의 흡착에 미치는 pH의 영향을 조사하고자 색소 *tolonium chloride*를 여러 pH의 50mM 완충 용액에 녹이고 여기에 500mg의 키토산을 가하여 진탕 후 반응시킨 다음 흡착률을 측정하였다.

Table 3.5 에서 나타낸바 와 같이 색소 *tolonium chloride*는 pH 8이상의 알칼리 조건에서 흡착률이 높게 나타났다. 따라서 *tolonium chloride*의 최적 흡착 pH는 8이상임을 알 수 있었다. 특히 pH 4에서는 *chitosan gel*을 형성하기 때문에 흡착률을 측정할 수 없었다.

Table 3.5 Effect of pH on dye adsorption

pH	Absorbance (624nm)	Proportion of adsorption (%)
3	1.838	10.8
4	-	-
5	1.0299	28.8
6	0.6928	67.2
7	0.4357	78.4
8	0.2941	82.8
9	0.1611	87.6
10	0.1358	88.8
11	0.1404	88.4

이상의 결과는 색소나 키토산이 반응액의 pH에 따라 그 하전이 영향을 받는 것을 의미한다. 즉, *tolonium chloride*는 중성 pH에서는 +1가의 하전을 갖지만, 용액의 pH가 알칼리성으로 기울어지면 어떤 pH이상에서는 중성을 띄게 되며, 키토산의 아미노기의 pKa값은 약 6~7 범위로 알려졌다으므로, 이 pH이상에서는 전하를 갖지 않게 된다.[16] 그러므로 본 실험 결과는 반응액의 pH변화가 리간드와 흡착제의 하전에 변화를 초래하여 흡착제-리간드간의 상호 흡착에 영향을 미칠 수 있음을 보여준다.

3.3.4. 여러 흡착제의 흡착효율 비교

색소 0.005% tolonium chloride 용액 5ml에 갑오징어 뼈에서 얻어진 뼈 가루, 탈회 가루, 키틴, 키토산과 게껍질로 부터 얻은 키틴, 키토산 500mg을 각각 가한 다음 각 흡착제에 흡착된 색소의 양을 정량 비교한 결과 Table 3.6 에 보인바와 같이 갑오징어 뼈로부터 얻어진 흡착제(키틴, 키토산)의 경우 게 껍질에 유래한 키틴, 키토산과 비슷한 85% 이상의 높은 흡착률을 나타냈으나, 갑오징어 뼈 가루의 흡착률은 41.6%로서 흡착률이 현저하게 낮음을 알 수 있다.

이는 갑오징어 뼈 가루 자체만으로는 흡착능이 비교적 낮지만 갑오징어 뼈로부터 제조한 흡착제(키틴, 키토산)의 경우는 흡착능이 2배가되어 양질의 색소 흡착제로서 이용이 가능함을 시사하는 것이다.

Table 3.6 Adsorption of tolonium chloride to chitin and chitosan

Sources	Absorbance (624nm)	Proportion of adsorption (%)
Squid pen powder	0.8629	41.6
Demineralization squid pen	0.4226	89.2
Squid pen chitin	0.5051	72.0
Squid pen chitosan	0.2033	93.8
Red crab chitosan	0.8979	90.2

본 실험으로부터 갑오징어 뼈로부터 분리한 키토산은 색소 tolonium chloride를 효율적으로 흡착하였고, 이 흡착 반응에는 농도, 입자크기, pH등이 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다.

3.4. 키토산-tolonium chloride 복합체의 탈착

앞에서 키토산과 tolonium chloride간의 흡착 실험의 경우, 반응 용액의 pH가 키토산-tolonium chloride 복합체 형성에 큰 영향을 미친다는 것에 착안하여 pH를 조절하여 tolonium chloride를 탈착시켜 키토산과 색소를 회수하고자 하였으며, 부가적으로 알코올용액에서 키토산-tolonium chloride 복합체의 탈착 능을 알아보았다.

3.4.1. pH의 영향

키토산에 *tolonium chloride*를 흡착시킨 다음 상징액을 제거하고 여기에 pH가 다른 일정량의 50mM완충 용액을 가하여 진탕하고, 용액중의 색소의 양을 정량하여 탈착된 색소를 정량하였다.

Table 3.7 에 보인바와 같이 용액의 pH가 산성으로 기울어질수록 색소의 탈착이 촉진되었다. 이 결과는 키토산-*tolonium chloride*흡착이 산성용액에서 보다 알칼리성 용액에서 더 잘 일어났던 점과 상관이 깊다고 할 것이다.

Table 3.7 Effect of pH on the desorption of *tolonium chloride*

pH	Absorbance (624nm)	Propotion of desorption (%)
3	1.599	58.9
4	1.769	68.0
5	1.176	43.6
6	0.693	25.3
7	0.414	14.8
8	0.242	8.30
9	0.134	3.50
10	0.111	3.00
11	0.088	2.70

3.4.2. Ethanol의 영향

에탄올이 키토산-*tolonium chloride* 복합체의 탈착에 미치는 영향을 알아보기 위해 에탄올의 농도를 변화시키면서 탈착능을 알아보았다.

에탄올 용액에서는 키토산-*tolonium chloride* 복합체의 탈착이 비교적 잘 일어났다. Table 3.8 에 보인바 와 같이 50% 이상의 ethanol용액에서 *tolonium chloride*는 완전히 탈착 회수되었다.

Table 3.8 Effect of ethanol on the desorption of tolonium chloride

(%) Ethanol	Absorbance (624nm)	Proportion of desorption (%)
0	1.089	37.37
2.5	1.139	42.12
5	1.189	43.82
10	1.519	54.84
20	1.945	77.69
30	2.241	98.12
50	2.767	100
100	2.834	100

이상의 결과를 종합하면 키토산-tolonium chloride 복합체의 탈착반응은 반응 용액의 pH의 영향을 많이 받으며 반응액에 ethanol을 가하면 더욱 용이하게 탈착이 일어났다. 이와 같이 흡착된 색소의 완전한 탈착이 가능하다면 색소와 흡착제를 회수재 사용할 수 있다는 것을 의미한다.

3.5. 염료폐수에 대한 흡착

위에서 보인바와 같은 실험을 통하여 갑오징어 뼈로부터 추출한 흡착제를 색소의 흡착제로 사용할 수 있음을 확인한 다음 염색 공장에서 폐기되는 환경시료중의 색소폐수를 흡착 제거하기 위해 갑오징어 뼈의 키토산을 이용하는 실험을 수행하였다.

3.5.1. 염료폐수의 특성

광주광역시 광산구 하남 제1공단에 위치한 H염색(주) 공장에서 타올을 염색한 다음 방출되는 폐기원액 중 일부를 임의채취(grab sample)하였다.

이들 염색 공정에 사용되는 염료는 주로 반응성 염료였으며, 그 중 채취한 시료의 폐기 원액은 공정에 투입된 색소가 염색을 마치고 수세 및 쇼핑 및 유연제 처리를 마친 후 방출되는 것으로 공정이 색상별로 이루어지고 있어서 폐수의 유량과 조성은 비교적 일정하였다. (Table 3.9)

Table 3.9 Quality for dye works of wastewater

	pH	BOD	COD	SS
Wastewater	7-8	360ppm	345ppm	235 $\mu\text{g/l}$

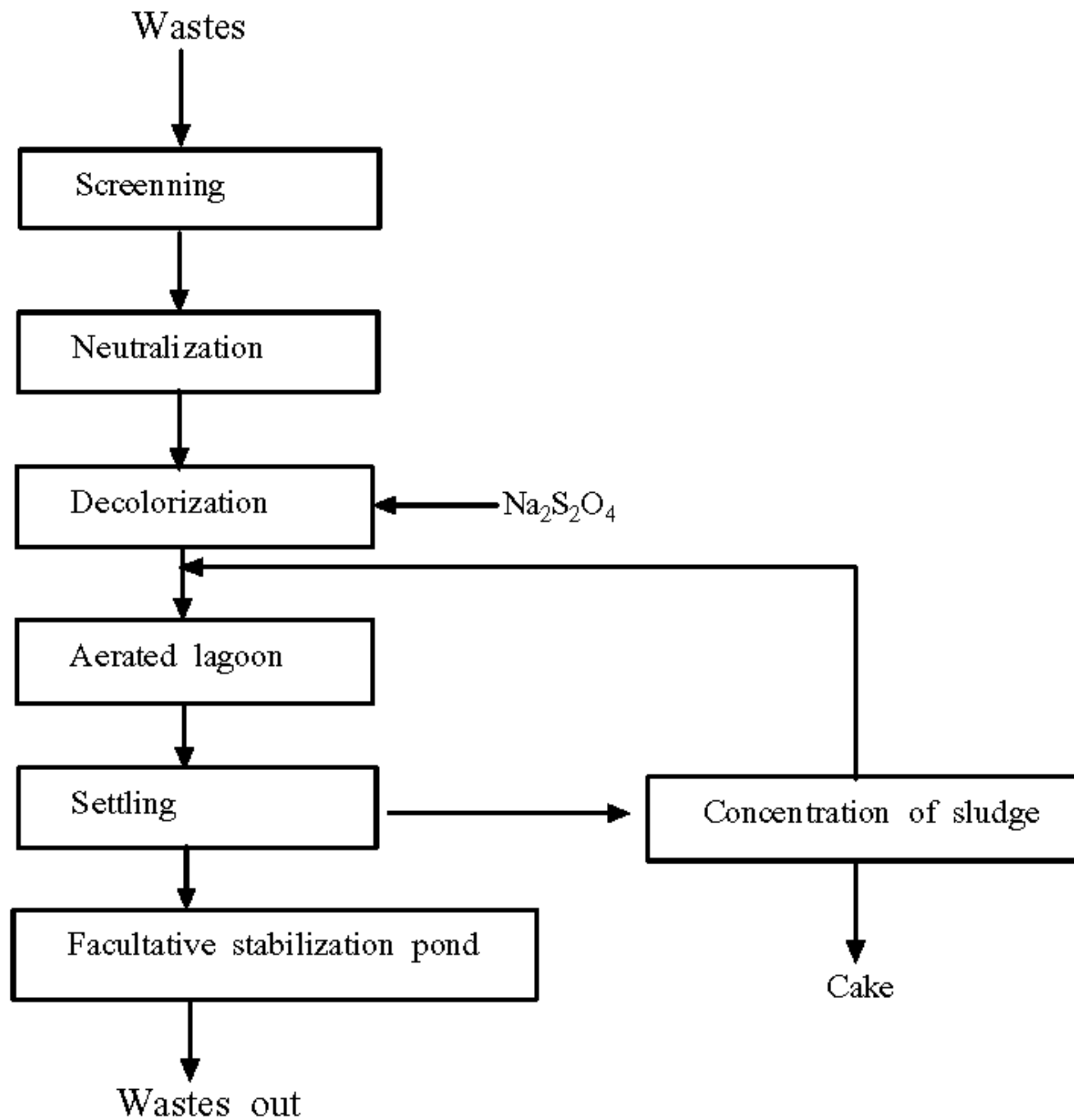


Fig. 3.6 Wastes water treatment process used in dye works plant

한편 실제 공정에서는 Fig. 3.6 에 보인바와 같은 폐수처리계통도에 의해 폐기 원액의 색도를 제거하는데 공정의 주안점을 두고 있었으며, 최종 방류시 BOD는 15ppm, COD는 35ppm을 유지하고 있었다.

3.5.2. 염료 폐수에 대한 흡착능

위에서 채취한 폐기 원액을 여과한 후 증류수로 100배 희석하여 5ml를 취하고 각 흡착제 500mg을 가하여 반응시켜 이에 흡착된 색소의 양을 측정하였다.

Table 3.10 에 보인바와 같이 갑오징어 뼈의 키틴과 키토산으로 염색폐수를 89% 이상 높은 효율로 흡착제거 하였으며 이는 게 껍질로부터 얻어진 키틴, 키토산과 비슷한 흡착 능을 보였다.

그러나 갑오징어 뼈 가루의 색소 흡착 능을 살펴본 결과 키틴, 키토산의 흡착능에 비하여 절반 수준 이하였다.

Table 3.10 Equilibrium adsorption of dye works wastewater for various sources adsorbents

Sources	% Adsorption
Squid pen powder	45.1
Squid pen chitin	85.8
Squid pen chitosan	89.4
Red crab chitin	87.5
Red crab chitosan	93.7

3.6. 분리된 탄산칼슘의 결정구조 및 입도 분석

갑오징어 뼈로부터 키토산을 분리하는 과정에서 얻어지는 CaCl_2 용액을 이용하여 탄산칼슘을 분리하고자 하였다. 여과된 CaCl_2 용액 속에 들어 있는 각종 중금속 이온의 불순물을 제거하기 위해 0.01M NH_4OH 을 조정액으로 사용하여 pH를 7~11로 조절하면서 알칼리 침전을 실시하여, pH 11에서 고 순도의 $\text{CaCl}_2(\text{aq})$ 을 얻었다.

Table 3.11에서 보인 바와 같이, 폐기된 갑오징어 뼈는 염산과의 반응에서 대부분의 불순물이 제거된 상태임을 알 수 있으며, pH12에서는 Ca^{2+} 이온이 침전하기 시작하므로 pH 11에서 반응을 종결하였다.

Table 3.11 Elemental analysis of 1M CaCl₂ solution at various pH (unit: ppm)

	Ba	Mg	Fe	Cd	Pb
pH7 (filtrated)	0.38	218	17	0.18	1.45
pH8	0.29	126	2.60	0.15	1.39
pH9	0.26	86.81	1.59	0.15	1.38
pH10	0.25	18.83	1.56	0.15	1.36
pH11	0.23	11.83	1.38	0.14	0.58
pH12	0.23	10.82	1.30	0.14	0.56

한편, 정제된 pH 11의 CaCl₂을 0.01M HCl을 조정액으로 하여 pH 7의 CaCl₂(aq) 수용액을 제조하였으며, 이를 1M Na₂CO₃(aq)과 반응시켜 CaCO₃을 생성하여 결정구조 및 입도 분포 등을 분석하였다.

3.6.1. XRD에 의한 결정분석

본 실험과정에서 생성된 탄산칼슘이 적절하게 제조되었는지 여부를 확인하기 위해 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하였다.

Table 3.12 R. Factor of CaCO₃ by XRD analysis obtained from squid pen

Chemical Name	Match	R. Factor
Calcium Carbonate/Calcite	18	0.9836
Calcium Carbonate/Calcite, Syn	18	0.9814
Calcium Carbonate Oxide/Calcite	10	0.7014
Silicon Sulfide	9	0.6098

Table 3.12에 보인바와 같이 R. Factor* 값은 전형적인 Calcium Carbonate / calcite 형태로 98%이상의 신뢰도를 나타내었다.

* 結晶構造解析으로 얻은 構造모델이 진짜 構造에 어느 정도 近似한가를 나타내는 信賴도의 量. 構造因子의 計算 値를 |R|, 實測値를 |Fo|로 하여 $[\sum(|F_c| - |F_o|) / \sum |F_o|] \times 100\%$ 로 標示하는 것이 普遍的이다.

한편, 위에서 확인된 탄산칼슘의 결정에 포함된 화학적 성분을 분석하기 위해 증류수에 용해하여 그 액성에 포함된 성분을 ICP로 분석한 결과 Table 3.13에 나타낸 바와 같이 화학적 성분은 식품 및 의약품 첨가제용 고유 함유량 기준치에 비해 현저하게 낮은 상태였으며, 이는 특별한 정제과정을 거치지 않더라도 식품 및 의약품으로 이용 가능한 고 순도의 탄산칼슘이 제조되었음을 의미한다.[24]

Table 3.13 Elemental analysis of CaCO_3 obtained from squid pen (unit: ppm)

	Si	Al	Fe	Pb	Cd	Hg	As	Ba
Contents	0.02	0.06	1.84	0.55	0.73	-	0.02	0.89
Limited amounts	0.2	0.2	200	1	10	10	4	530

한편, 그림 Fig. 3.7~3.9에서 보인바와 같이 본 실험의 반응조건 (pH 7, 반응온도 20°C)에서 체류시간별로 생성된 탄산칼슘 결정의 2θ 값이 $29.4(\text{d값 } 3.04\text{\AA})$, $39.4(\text{d값 } 2.29\text{\AA})$, $43.08(\text{d값 } 2.10\text{\AA})$ 와 잘 일치하여 안정한 결정형태인 calcite가 대부분 형성되었음을 알 수 있다.[25]

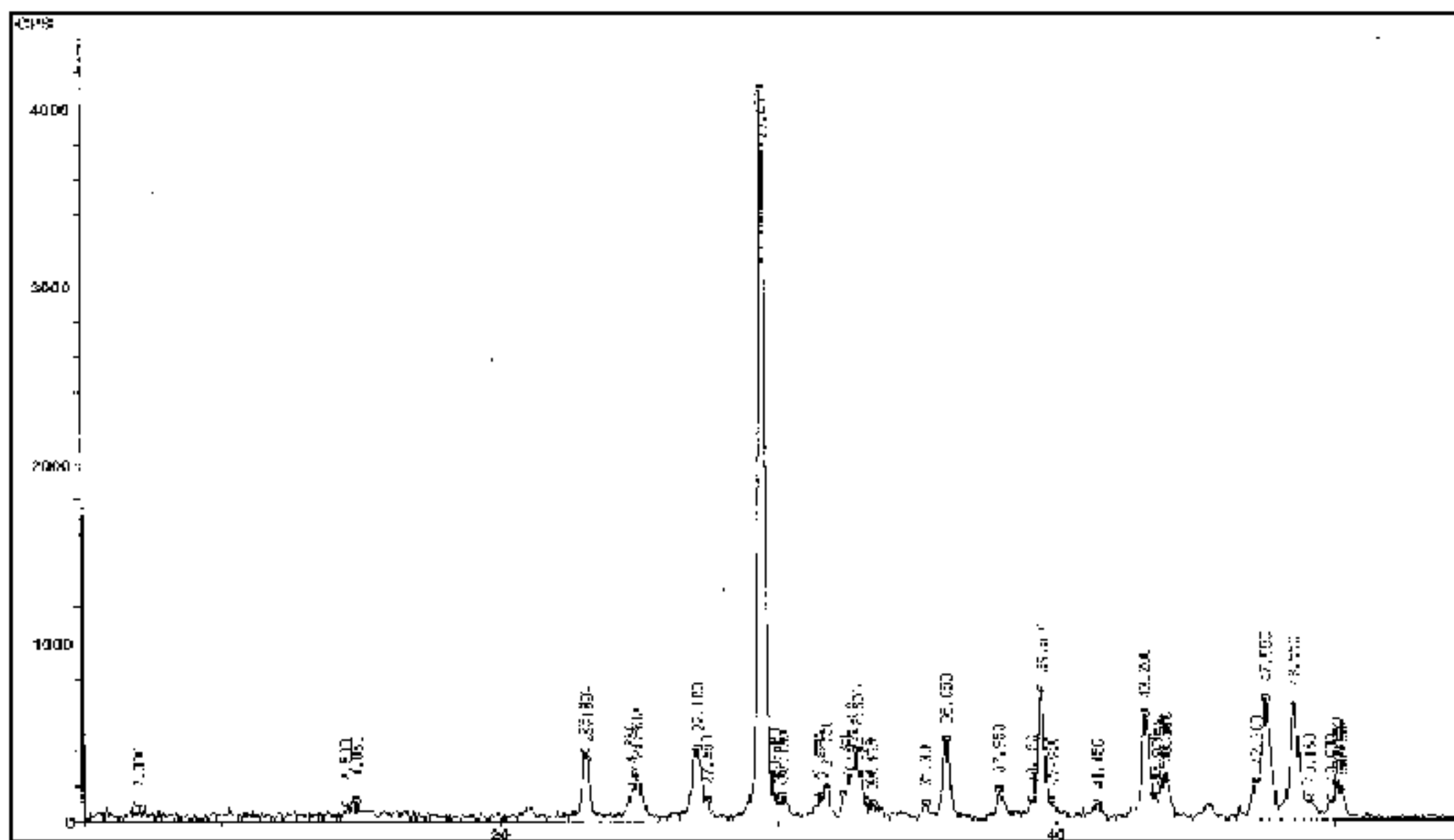


Fig. 3.7 XRD patterns of CaCO_3 obtained from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 20°C , 10min)

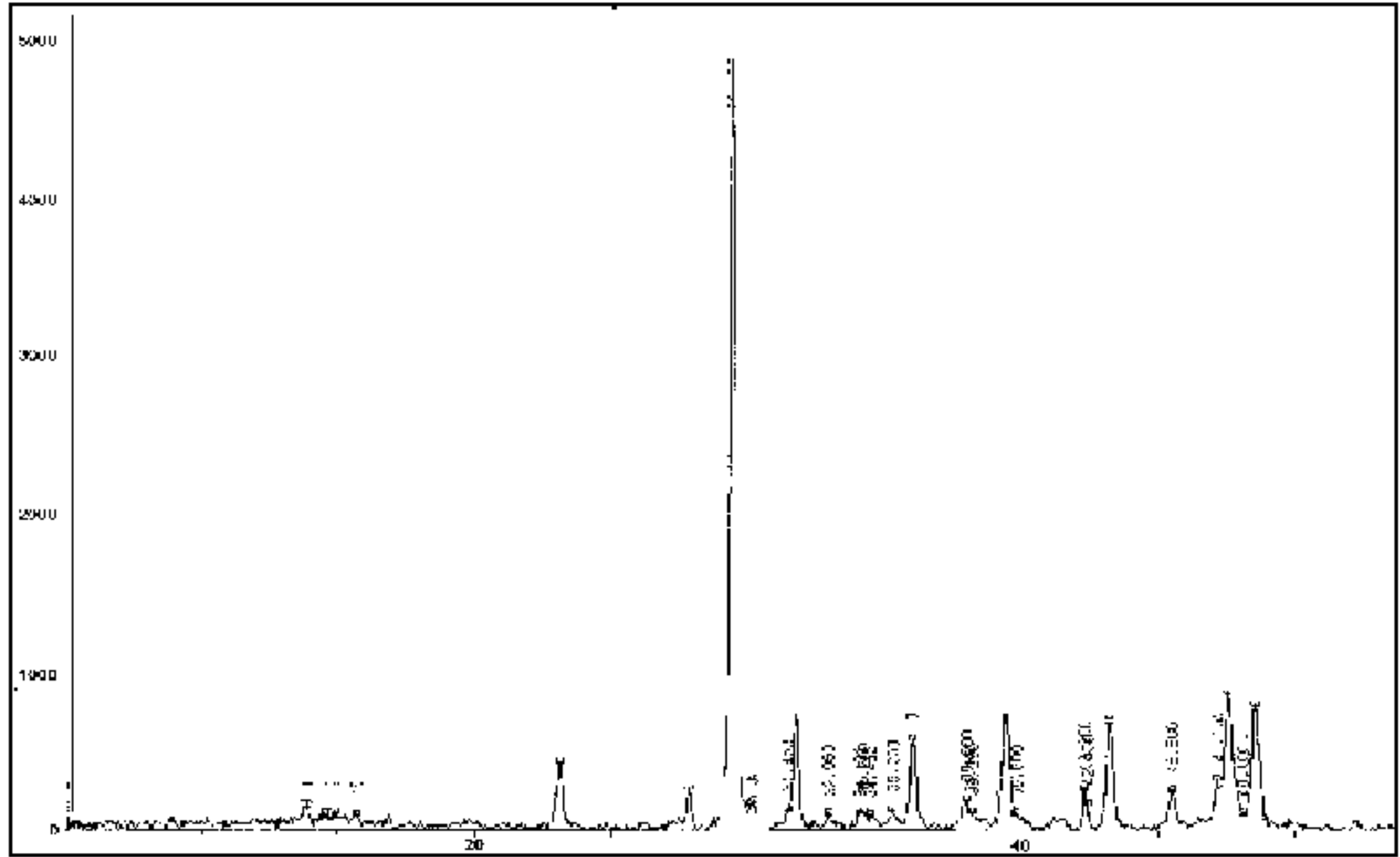


Fig. 3.8 XRD patterns of CaCO_3 obtained from from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 20°C, 30min)

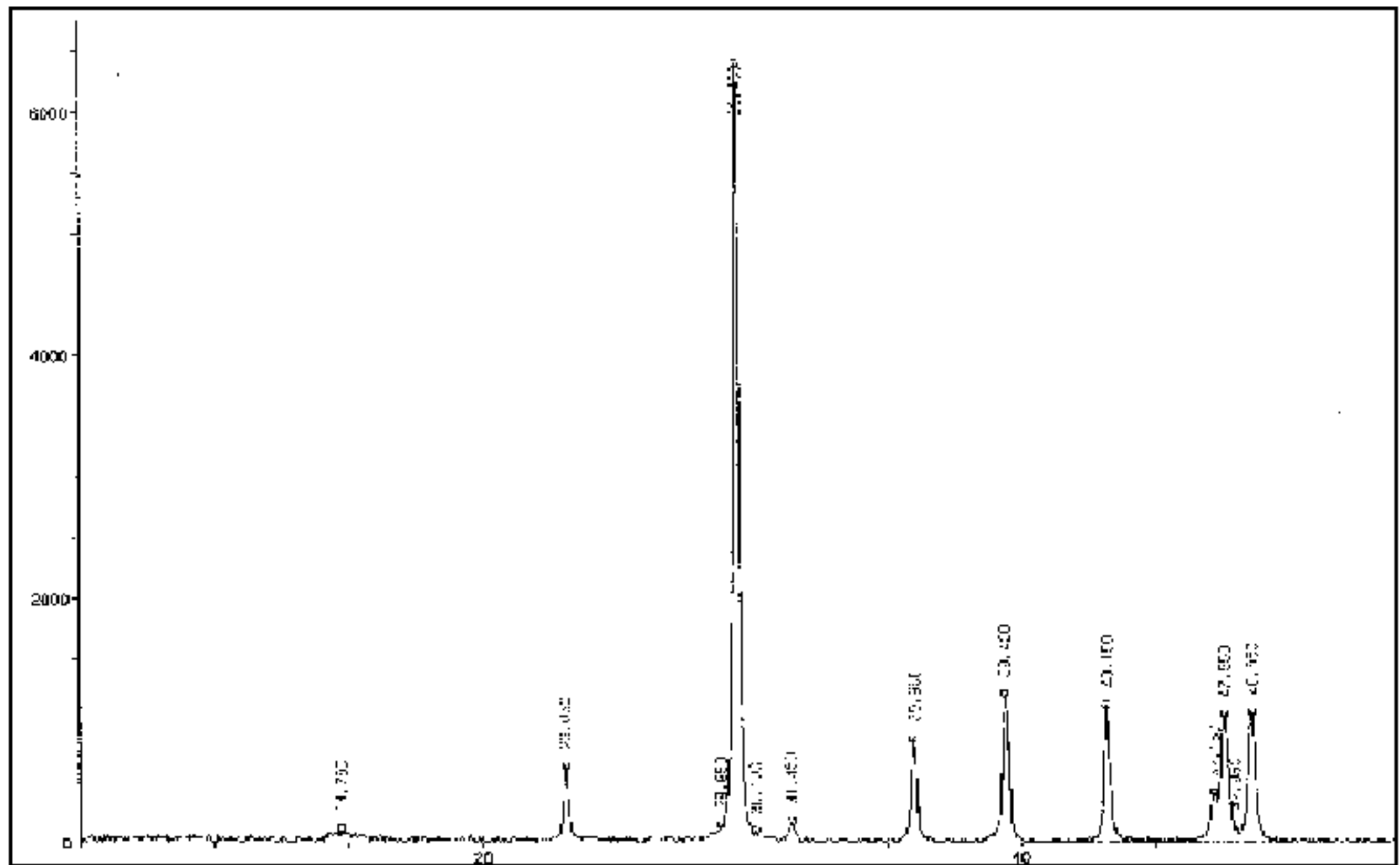


Fig. 3.9 XRD patterns of CaCO_3 obtained from from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 20°C, 60min)

한편 체류시간이 10분, 30분에서 argonite의 $2\theta=26.3$ 와 vaterite의 $2\theta=27.2$ 와 $2\theta=32.8$ 의 피크가 나타났으며, 체류시간이 60분인 상태에서는 전형적인 calcite의 피크만을 나타내었다.

이는 체류시간이 길어짐에 따라 불안정한 argonite와 vaterite에서 안정한 calcite로의 결정형태가 변하고 있음을 나타내고 있다는 것을 의미한다.

즉, 체류시간이 길어질수록 안정한 결정형태인 calcite가 형성되고 있음을 알 수 있으며, 따라서 본 실험 조건에서는 반응온도 20°C , pH 7, 체류시간 60분일 때 가장 적절하게 탄산칼슘이 calcite의 결정으로 생성되었음을 의미한다.[26]

3.6.2. SEM에 의한 결정형태 분석

본 실험과정에서 생성된 탄산칼슘이 적절하게 조제되었음을 XRD로 확인한 후 SEM을 통해서 그 결정 형태에 대한 분석을 하였다.

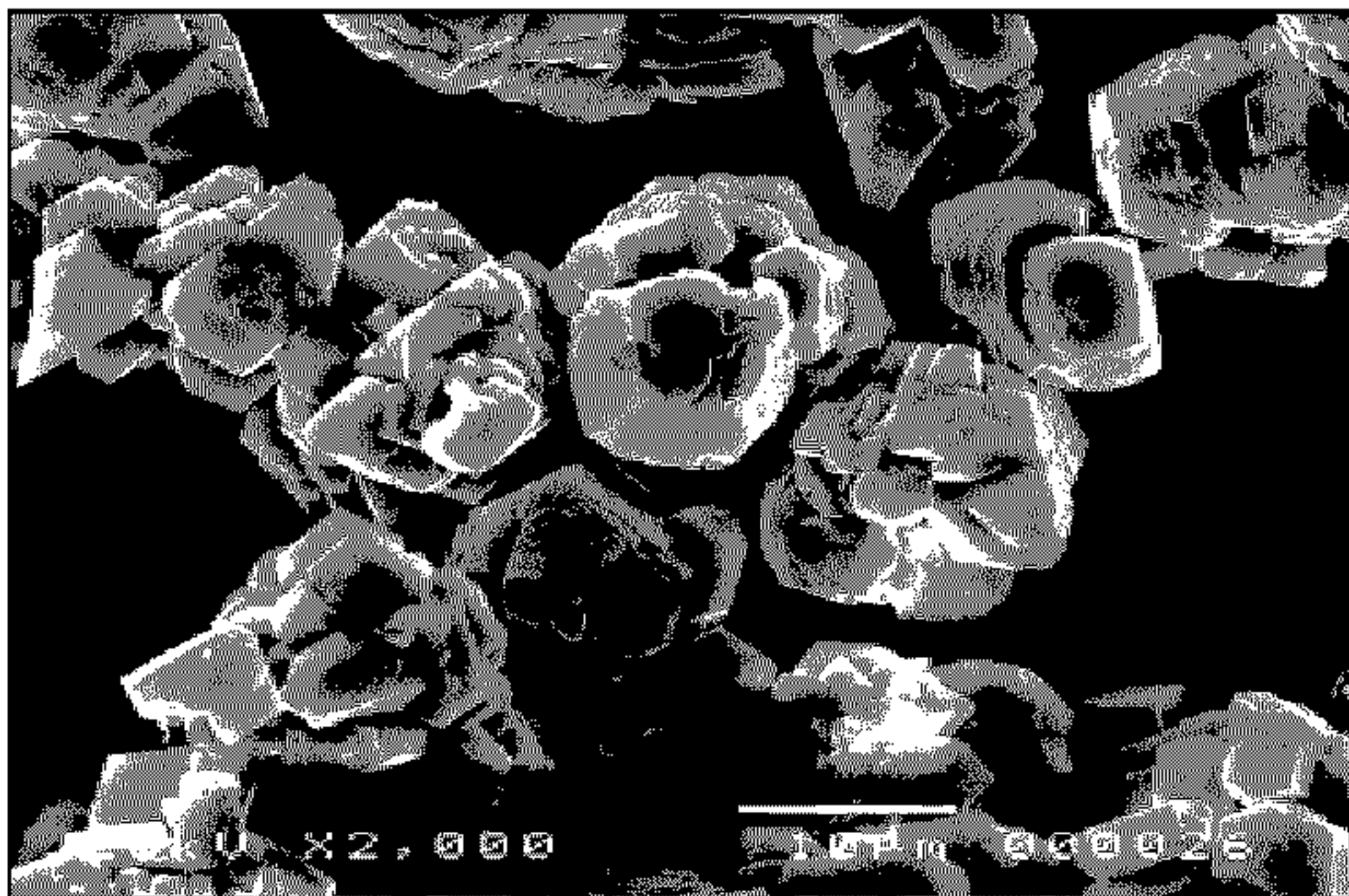


Fig. 3.10 SEM micrographs of CaCO_3 obtained from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 20°C , 10min)

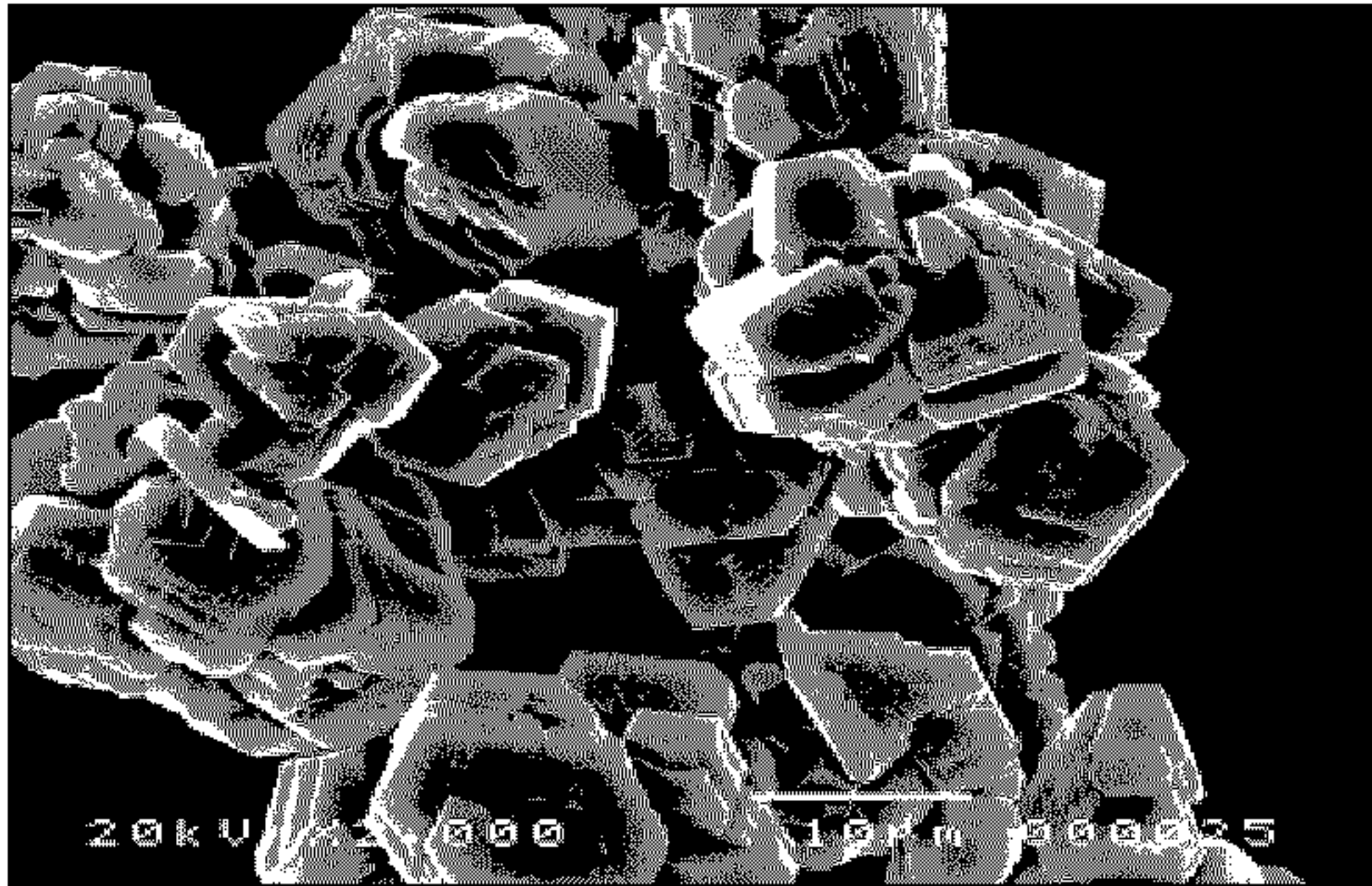


Fig. 3.11 SEM micrographs of CaCO_3 obtained from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 20°C, 30min)

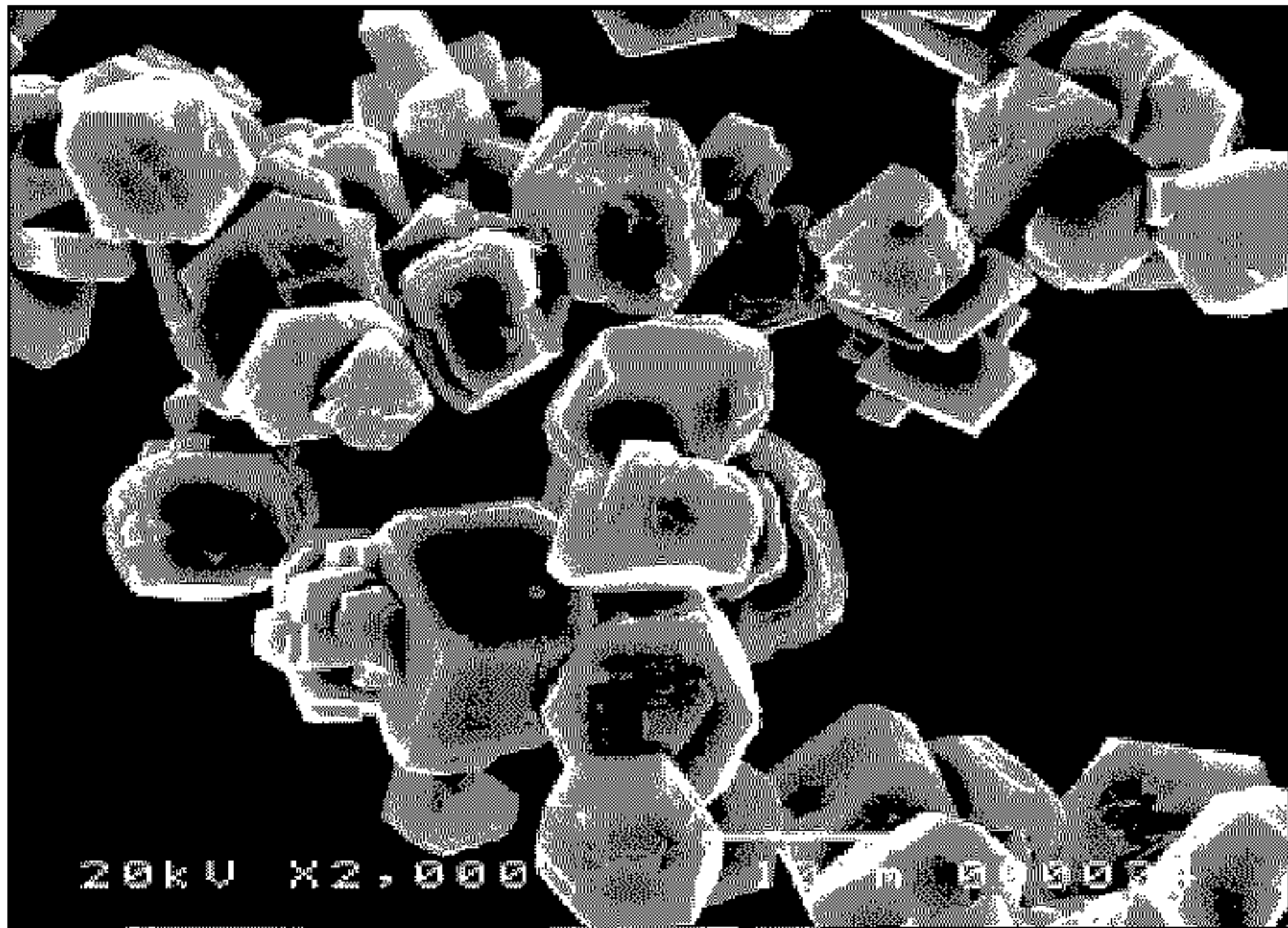


Fig. 3.12 SEM micrographs of CaCO_3 obtained from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 20°C, 60min)

Fig. 3.10~3.11에 나타낸바와 같이 체류시간 10분, 30분에서는 판상형과 입방형이 공존하는 평균 입경이 약 $5\mu\text{m}$ 인 calcite가 주로 생성되었고 입경이 $3\sim 5\mu\text{m}$ 인 등근 형태의 vaterite가 소량 생성되었다.

또한, Fig. 3.12에서 보인바와 같이 체류시간 60분에서는 입방형과 판상형의 전형적인 calcite가 평균 입경 $10\mu\text{m}$ 로 생성되었고, 체류시간 10분, 30분에서 소량 나타났던 등근 형태의 vaterite도 거의 calcite로의 전이되었음을 나타내고 있다.

이는 체류시간이 길어짐에 따라 결정형태가 vaterite에서 calcite로의 전이가 이루어지고 있음을 나타내는 것으로, 체류시간이 60분 이상에서 탄산칼슘은 입방형과 판상형의 calcite로의 전이가 거의 완결됨을 알 수 있었다.

한편, 체류시간 10분, 30분에서 결정의 형태의 변화는 뚜렷한 차이를 나타내지 못한 것으로 나타났으며, 이는 XRD로 분석한 결과 체류시간 10분, 30분에서 argonite결정과 vaterite 결정형태의 피크가 거의 비슷하게 나타났던 것파도 일치하는 것이었다.

이는 본 반응에서 탄산칼슘의 결정형태가 30분 이내에 거의 calcite의 형태로의 전이가 일어나고 있으며, argonite 및 vaterite의 결정을 얻기 위해서는 다양한 반응조건의 조절을 필요로 하고, 체류시간은 30분 이내에서 최소화하여야 함을 알 수 있었다.[27]

3.6.3. Pore Size Analysis에 의한 입도 분포 분석

본 실험과정에서 생성된 탄산칼슘 결정의 입도 분포를 Pore Size Analysis를 통해 비교 분석하였다.

Fig. 3.13 ~ Fig. 3.15에 보인바와 같이 체류시간 10분 이내에서는 평균 입도가 $10\sim 20\mu\text{m}$ 범위 내에서 정상분포를 이루고 있으며, 체류시간이 30분, 60분으로 길어질수록 평균 입도 분포는 $20\sim 30\mu\text{m}$ 로 미분화되고, 더 균일해지는 경향을 보였다.

특히 체류시간 60분에서 평균 입도 분포는 $20\sim 30\mu\text{m}$ 의 범위가 50%를 넘는 균일한 분포를 나타내었다.

이는 체류시간이 길어짐에 따라 안정적인 핵 성장 및 결정성장으로 그 입도가 고르게 유지되고 있음을 시사하고 있으며, 이는 반응에 따른 체류시간별 탄산칼슘의 입도 분포 제어에 관한 보고와 잘 일치하는 것이다.[28]

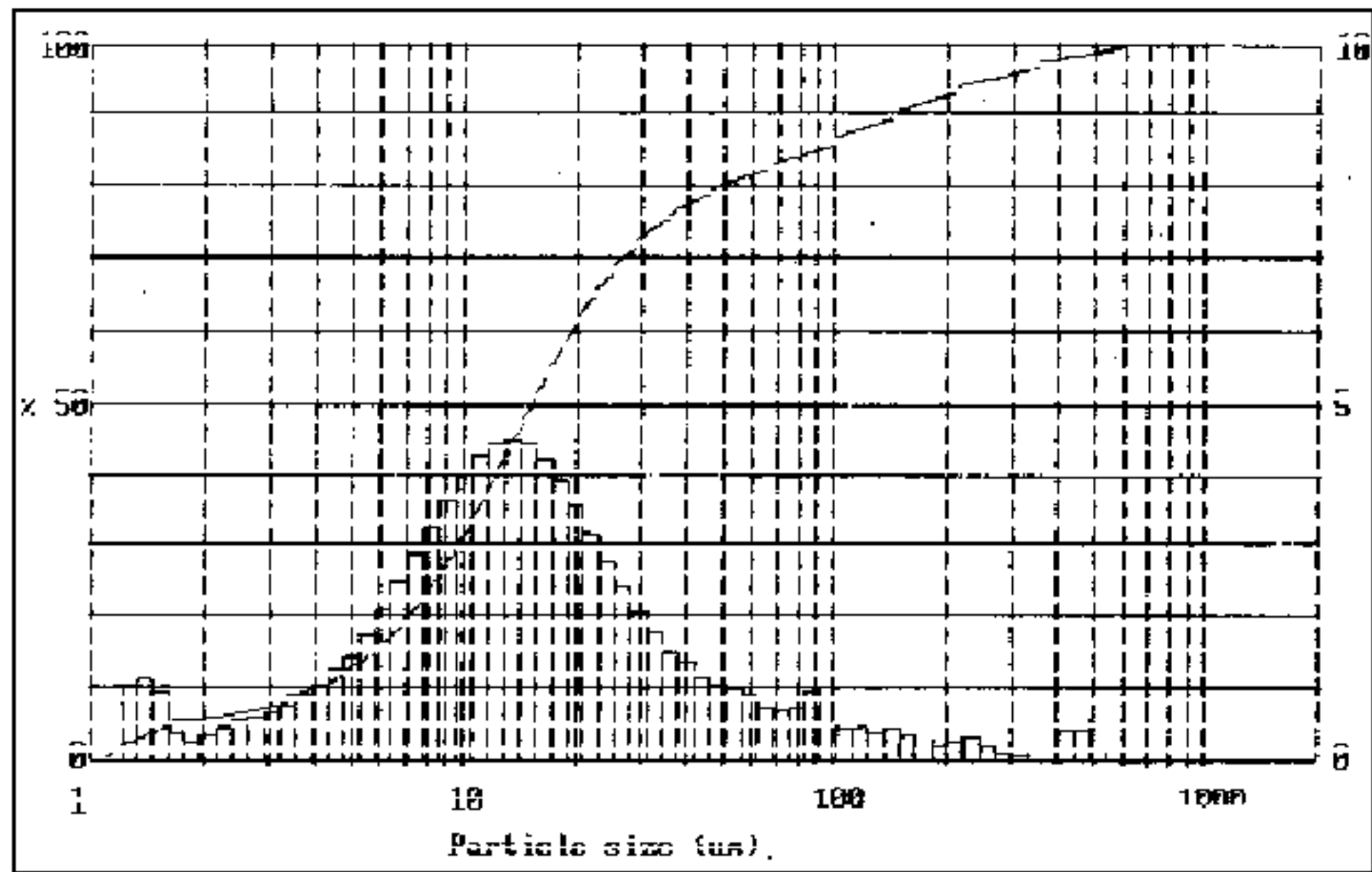


Fig. 3.13 PSA patterns of CaCO_3 obtained from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 30°C, 10min)

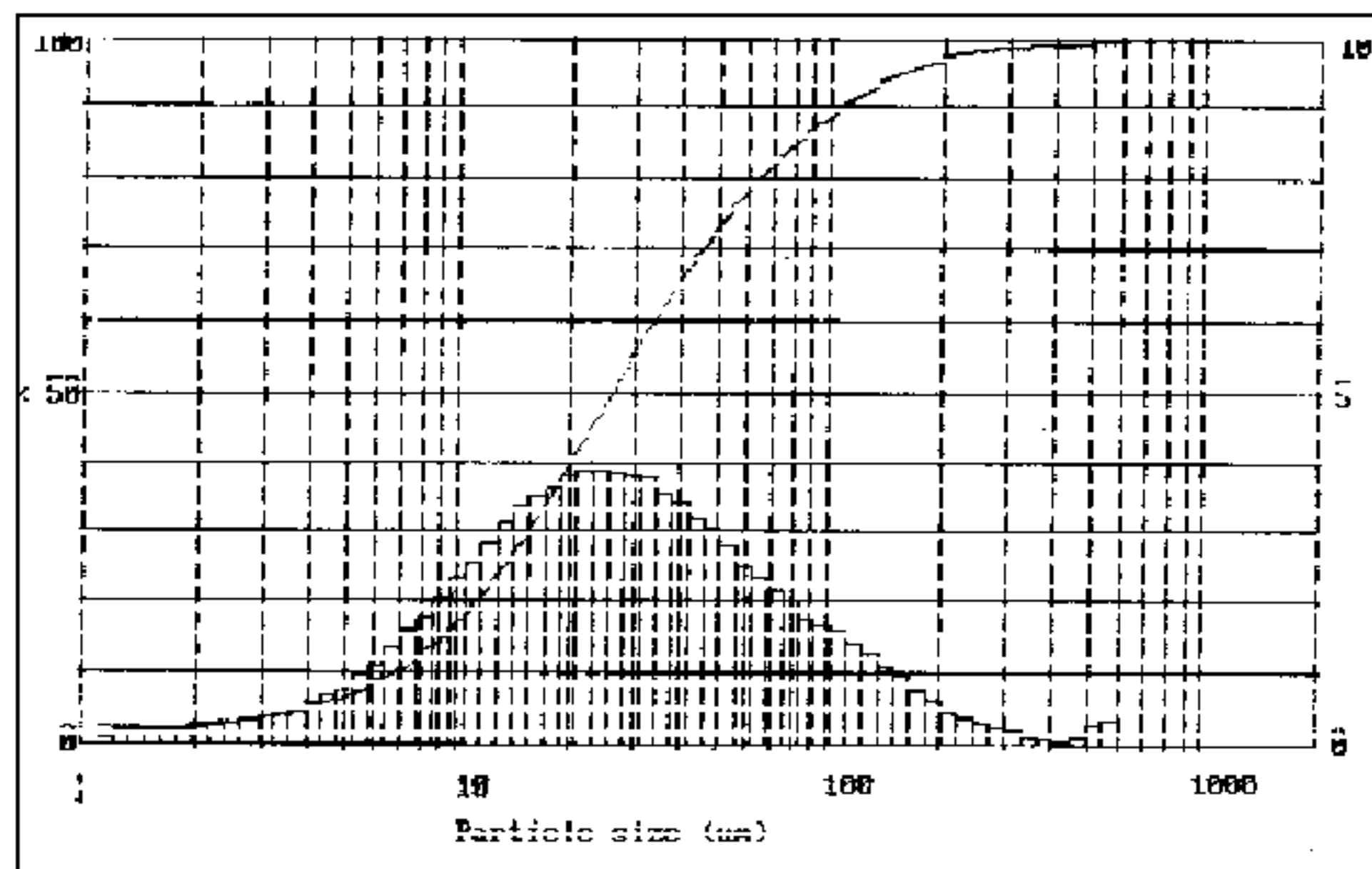


Fig. 3.14 PSA patterns of CaCO_3 obtained from 1M CaCl_2 and 1M Na_2CO_3 (at pH 7, 30°C, 30min)

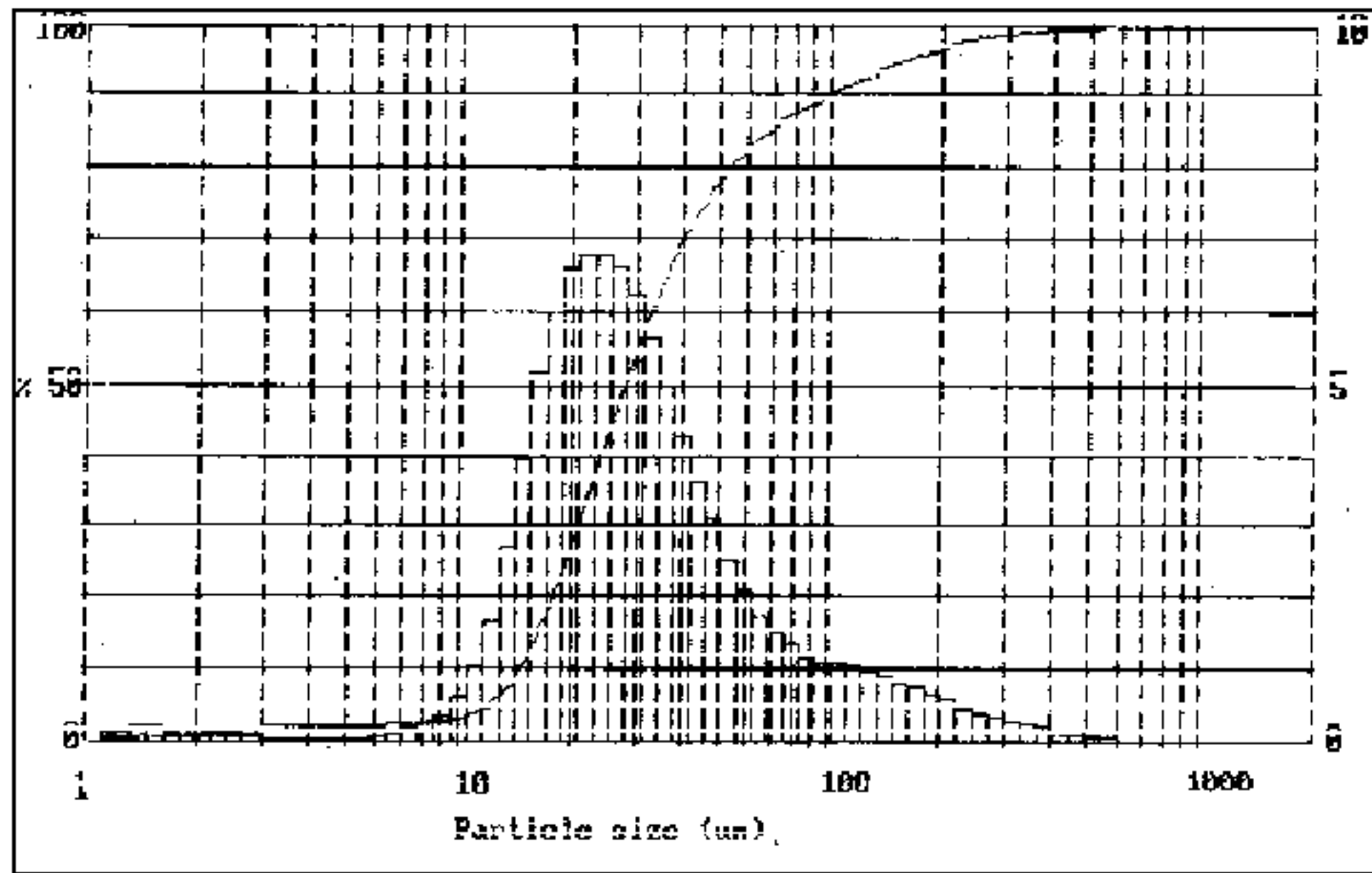


Fig. 3.15 PSA patterns of CaCO₃ obtained from 1M CaCl₂ and 1M Na₂CO₃ (at pH 7, 30°C, 60min)

이상의 분석을 통해 볼 때 본 실험에서는 갑오징어 뼈로부터 식품 및 의약품 첨가제 기준량에 적합한 고 순도의 탄산칼슘을 분리해 낼 수 있었으며, 특히 체류시간의 조절로 결정의 형태 및 입도 분포를 제어 할 수 있음을 시사하였다.

한편 SEM의 분석 결과 체류시간에 따른 탄산칼슘의 결정의 형태는 대부분 calcite로 나타났으며, 소량의 vaterite의 형태의 결정을 확인 할 수 있었으나, argonite의 결정은 확인 할 수 없었다.

이는 vaterite와 argonite의 결정을 얻기 위해서는 다양한 반응 조건의 통제가 필요 할 것으로 보이며, 특히 체류시간에 따라 준 안정상의 vaterite와 argonite가 안정한 calcite로 전이가 일어나므로 적절한 체류시간의 조절이 필수적인 것임을 알 수 있었다. [29]

4. 결 론

본 연구에서는 대부분 폐기되고 있는 갑오징어 뼈로부터 키토산을 제조하여 흡착제로서의 활용가능성과 키토산 제조 과정에서 얻어지는 CaCl_2 용액으로부터 탄산칼슘 분리를 하여 공업용 소재로서의 활용성에 관한 연구를 수행하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 갑오징어 뼈의 구성성분은 키틴질 37.5%, 탄산칼슘 62.4%이었으며, 이를 6N HCl과 45% NaOH를 사용한 Hackman법을 이용하여 키틴 및 키토산을 제조하였고, 이들의 물리적 특성을 조사한 결과 I. R. spectrum과 용해성이 Muzzarelli가 보고한 게 키틴, 키토산의 것과 동일하였다.
2. 갑오징어 뼈로부터 분리한 키토산을 이용하여 tolonium chloride에 대한 흡착 및 탈착 특성을 규명하여 색소흡착제로서 유망한 소재임을 확인하였고, 염색 공장에서 배출되는 염료 폐수 중의 색소를 89% 효율로 흡착제거 하였다.
3. 갑오징어 뼈로부터 키토산을 제조하는 과정에서 발생하는 CaCl_2 수용액을 이용하여 탄산칼슘을 분리하였고, 이를 ICP로 확인 한 결과 식품 및 의약품 첨가용 기준량에 적합하였다.
4. 갑오징어 뼈에서 분리된 탄산칼슘을 XRD로 분석한 결과 2θ 값이 29.4(d값 3.04Å), 39.4(d값 2.29Å), 43.08(d값 2.10Å)인 calcite 구조가 대부분 형성되었음을 알 수 있었으며, 이들의 순도는 98.2% 이었다.
5. 분리된 탄산칼슘의 결정을 SEM으로 분석한 결과 입방형과 판상형이 공존하는 전형적인 calcite 구조였으며, 입도는 10 ~ 100 μm 범위 내에서 고른 분포를 나타내었다.

5. 참고 문헌

- 1) 金長魯, 洪炳奎, 韓國産 갑오징어 *Sepia esoulenta* Holye 資源의 群 分離 可能性에 對한 研究, 國立水産振興院 研究報告書集, 45, 71~84(1991)
- 2) 白哲仁, 朴鍾華, 東支那海 및 黃海에 있어서 갑오징어의 漁況과 海況, 國立水産振興院 研究報告書集, 36, 1~12(1985)
- 3) 國立 水産 振興院, "聯 近海 主要 魚種의 生態와 漁場", 資源 調查 資料集, 第8號, 國立 水産 振興院 資源 調查課, 1998.
- 4) 日本키틴, 키토산 研究會篇, "最後의 바이오매스 키틴, 키토산", 基寶堂 出版, pp.1-6, 東京, 日本, 1990.
- 5) Giles, C.H. and Hassan, A.S.A., A study of the adsorption of dyes and other organic solutes by cellulose and chitin, *J. Soc. dyers and color soc.*, **74**, 846-857(1958)
- 6) 洪在植, 金煥基, 李起完, 安香淑, 천연소재 키토산의 이용, 大韓環境工學會誌, 第6卷(2), 63-71(1984)
- 7) Robert, G.A.F, "in Chitin Chemistry", McMillan, London, pp.1-53. 1992.
- 8) Kirk, R. E, Othmer, D. F., Overberger, C. G., Seaborg, G. T., Grayson, M. and Eckroth, D., "Encyclopedia of Chemical Technology", 3rd ed., John Wiley and Sons, NewYork, 1978.
- 9) Casey, J. P., "Pulp and Paper", 3rd ed., John Wiley and Sons, N. Y., 1980.

- 10) Lewis, P.A., "Pigment Handbook: Properties and Economics", 2nd ed, John Wiley and Sons, N. Y., 1988.
- 11) Kojima, Y., Endo, N., Yasue, T. and Arai, T., *J. Ceram. Soc. Japen*, **103**, 1282(1995)
- 12) Saylor, "Journal of Physics and Chemistry", Vol. 32, pp.1441, 1928.
- 13) R.C. Evans, "結晶學入門", 三本信男, 小用相澤, 培風館. pp.48, 1972.
- 14) Mann, S., Heywood, B. R., Rajain, S, and Birchall, J. D., *Nature*, **334**, 692(1988)
- 15) Xyla, A. and Koutsoukos, P, *Faraday. Trans 1, j. chem. Soc.* **83**, 1477(1987)
- 16) Park, S. S., Kim, J. H., Lee, H. C., The Study on the Manufacture, Control of form and Crystal Size of Precipitated Calcium Carbonate from Oyster Shell, *J. Kor. Sol. Wastes Eng. Soc.* **14**, No. 8, 199~206(1997)
- 17) Yasuo, A., Tanka, Y., "粉體と工業", Vol. 21, No. 4, pp.62-74, 1972.
- 18) G. W. Hyn, Characteristics of Heavy Metal Ion Adsorbent Extracted from Crab Shell, *Korean J. Sanitation*, **14**, No. 2, 46~55(1999)
- 19) H.G Ahn, D.G Ra, A study on the preparation of chitin and chitosan from spent shrimp and crab shells, *Sunchon Natl. Univ. Bull*, **14**, 265~275(1995)
- 20) Hackman R. H., Enzymatic degradation of chitin and chitin esters, *Austr. J. Biol. Sci.*, **7**, 168-178(1954)

21. Molano, J.A. et al., A rapid and sensitive assay for chitinase using tritiated chitin, *Anal. Biochem*, **83**, 648-656(1977)
- 22) Muzzarelli, R. A. A., "Chitin, Pergamon Process", pp.58-65, Oxford., 1977.
- 23) Knorr, D. Dye binding properties of chitin and chitosan. *J. Food Sci.* **48**, 36-41, (1983)
- 24) 金學濟, 金基秀, 最新理化學大辭典, 法經出版社, 1996.
- 25) R. C. Evans, "結晶學入門", 三本信男, 小用相澤, 培風館. pp.48. 1972.
- 26) S. G. Lyu, S. O. Ryu, Quantitative Analysis of Calcium Carbonate Polymorphs by X-Ray Diffraction, *J. Koean Instiute of Chemical Engineers*, **36**, 543--547(1998)
- 27) Lee, S. S., "Manufacture and Utilization Technology of Precipitated Calcium Carbonate", Korea Institute of Geology, Mining and Materials, Teajon, Korea, 1996.
- 28) D. S. Ryu., K. R. Lee., Analysis of Particle Size Distribution of Precipitated Calcium Carbonate by Discretized Population Balance, *J. Korean Institute of Mineral and Energy Resources Engineers.* **34**, No.3, 259-269(1997)
- 29) James. W. W., and Rustum, R. : Controlled Nucleation and Crystal Growth of Various CaCO₃ phases by the Silica Gel Technique, *American Mineralogist*, **59**, 947 ~ 963(1974)

A Study on the Separation of Chitosan and Calcium Carbonate from the Squid Pen

Kim, Jong Sam

*Department of Environmental Engineering,
Graduate School of Industry and Technology,
Chonnam National University.*

(Directed by Professor: Seung Jai Kim)

(Abstract)

In this study, the chitosan and calcium carbonate were obtained from squid pen which are disposed as waste material.

The chitosan was obtained by Hackman's method which applies 6N-HCl and 40% -NaOH. I. R. Spectrum of chitosan obtained from this work agreed well with that from crab shell.

After confirming the high adsorption capacity of the chitosan for toloum chloride which is common dye for fabrics, the adsorbents was used for the treatment of wastewater from dye works, and obtained adsorption efficiency of 89% under the experimental condition of this study.

On the other hand, calcium carbonate was separated from the calcium chloride solution which is the by product of the chitosan manufacturing process.

The purity of the calcium carbonate was 98.2%, which is analyzed by ICP and XRD, and heavy metal contents were lower than the allowable limits for foods and drugs.

From SEM analysis, the structure of calcium carbonate was found to be calcite form, and the pore size of the particle was evenly distributed in range of 10 ~ 100 μ m.