



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0161345
(43) 공개일자 2024년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/32 (2006.01) B01J 20/24 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/40 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/3274 (2013.01)
B01J 20/24 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0058340
(22) 출원일자 2023년05월04일
심사청구일자 2023년05월04일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최윤이
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)
박윤환
서울특별시 성북구 고려대로28길 21 (안암동5가)
최정식
경기도 고양시 덕양구 삼원로1길 13-10 (삼송동)
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

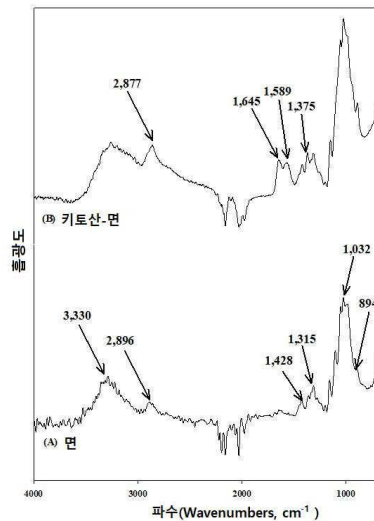
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제

(57) 요약

본 발명은 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제 및 이를 이용한 녹조 제거 방법에 관한 것이다. 본 발명의 키토산으로 표면이 개질된 면 흡착제는 천연 소재인 키토산 및 면을 활용하기 때문에 환경 친화적일 뿐 아니라, 면 소재의 표면을 키토산 고분자로 개질시킴으로써 다량의 아민기를 포함하는바, 음전하를 띄는 유해 남세균 세포를 효과적으로 흡착할 수 있다. 특히, 본 발명의 키토산으로 표면이 개질된 면 흡착제는 흡착제 사용에 따른 남세균 세포 파괴 등으로 인한 시아노톡신에 의한 2차 오염이 발생하지 않고 생태독성이 없는바, 실제 사용에 따른 수생생태계의 독성 등 각종 부정적 영향을 최소화시킬 수 있는 이점을 가진다. 또한, 본 발명의 키토산으로 표면이 개질된 면 흡착제의 경우 남세균 흡착 후 탈착 과정을 통해 최대 5회까지 재사용이 가능한바, 산업용으로 이용하는 경우 친환경적이고 경제적인 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 20/28038 (2013.01)

B01J 20/3219 (2013.01)

C02F 1/286 (2013.01)

C02F 1/288 (2013.01)

C02F 1/40 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485018608
과제번호	ARQ202105030002
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	야생생물유래친환경신소재및공정기술개발사업
연구과제명	생물 유래 물질을 활용한 조류 제어 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 남세균 제거용 면 흡착제는 a) 면 섬유에 하이드록실기를 도입하는 단계; 및 b) 하이드록실기가 도입된 면 섬유를 키토산 용액에 침지한 후 반응시킴으로써 표면을 개질시키는 단계를 포함하는 과정을 통해 제조되는 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 a) 단계는 면 섬유를 3M 농도의 수산화나트륨 용액에 반응시킴으로써 하이드록실기를 도입하는 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 b) 단계는 하이드록실기가 도입된 면 섬유를 1 (w/w)% 키토산 용액에 침지한 후 1 ~ 5시간 반응시킴으로써 표면을 개질하는 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 5

제2항에 있어서,

c) 물벼룩 배양액에서 표면을 추가 개질시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 6

제5항에 있어서,

d) 글루타알데하이드 용액에 처리하여 가교 결합을 진행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 남세균은 마이크로시스티스 에루지노사(*Microcystis aeruginosa*)인 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 면 흡착제는 남세균 흡착 후 탈착 과정을 통해 재사용이 가능한 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 먼 흡착제는 최대 5회까지 재사용이 가능한 것을 특징으로 하는, 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 먼 흡착제.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 먼 흡착제를 녹조 발생 수역 또는 발생징후가 관찰된 수역에 처리하는 단계를 포함하는, 녹조 제거방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 먼 흡착제 및 이를 이용한 녹조 제거 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 녹조(綠潮, algal bloom)란 강 또는 호수 등 담수 환경에서 남세균(*Cyanobacteria*)의 이상번식으로 인해 물의 색깔이 짙은 녹색으로 변하는 현상을 말한다. 최근 지구 온난화에 따른 평균기온의 상승과 더불어 담수환경 주변에 위치한 각종 오염원에서의 오염물질 유입으로 인해 녹조 현상의 정도와 빈도가 현저하게 증가하고 있으며 그 피해 정도는 해가 거듭될수록 심각해지고 있는 실정이다. 남세균은 수환경에 bloom 을 일으켜 수중 탁도를 증가시켜 미관상 좋지 않을 뿐만 아니라 수중 산소를 빠르게 소비하여 타 생물의 성장을 방해하고 악취와 독소를 유발하는 등 환경 생태학적인 문제점을 야기한다. 현재 이런 녹조 현상은 국내에만 국한되어 있는 것이 아닌 전 세계적인 이슈로서 주목받고 있으며 이에 따른 해결책이 다방면으로 연구되고 있다.

[0003] 국내에서 녹조 현상을 일으키는 주요 남세균의 종류는 마이크로시스티스 속(*Microcystis*), 아나베나 속(*Anabaena*), 아파니조메논 속(*Aphanizomenon*) 및 오실라토리아 속(*Oscillatoria*) 으로서 위 4종은 독성물질을 배출하여 환경에 유해한 영향을 줄 수 있기 때문에 환경부에서 유해 남세균으로 지정되어 관리되고 있다. 이들은 통상적으로 수온 22℃ 이상에서 매우 활발하게 증식하며 위 4가지 종류 중 특히 마이크로시스티스 에루기노사(*Microcystis aeruginosa*)는 가장 보편적으로 녹조 현상을 일으키는 남세균에 속한다.

[0004] 마이크로시스티스 에루기노사는 마이크로시스틴(Microcystin)이라는 독성 물질을 방출하는 것으로 알려져 있다. 마이크로시스틴은 70여가지 변종이 있으나 이중 마이크로시스틴-LR(Microcystin-LR)의 독성이 가장 강하며 이들은 포유류가 섭취하게될 시 간독성 및 신경계 독성을 나타내는 것으로 알려져 있고 이러한 이유로 세계보건기구(WHO)에서는 음용수의 조류 독소 농도를 1μg/L로 제한하고 있다. 조류 독소의 증가는 직접적인 독소문제 이외에도 수처리 비용의 증가와 친수활동 제한을 야기하는 등 우리 생활과 밀접하게 연관되어 생활의 질을 낮출 수도 있을 만큼 위협적인 실정이다. 이에, 수자원을 지속적으로 유지하기 위해서는 수계에서 마이크로시스티스 에루기노사를 제거 및 제어할 필요성이 있다.

[0005] 이러한 배경 하에, 본 발명자는 녹조 제거 기능성을 가진 친환경 소재를 연구하던 중 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 먼 흡착제를 개발하였으며, 상기 소재가 녹조 현상을 일으키는 주요한 남세균에 해당하는 마이크로시스티스 에루기노사(*Microcystis aeruginosa*)를 효과적으로 제거(흡착)할 수 있음을 확인하였다. 또한, 상기 키토산으로 표면이 개질된 먼 흡착제의 경우 남세균 흡착 후 탈착 과정을 통해 최대 5회까지 재사용이 가능한바, 산업용으로 이용하는 경우 경제적인 유용성이 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2176159호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명의 목적은 녹조를 유발하는 유해 남세균을 효과적으로 제거할 수 있는 있는 키토산으로 표면이

개질된 면 흡착제를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 키토산으로 표면이 개질된 면 흡착제를 이용하여 녹조를 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서,

[0010] 본 발명은 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제를 제공한다.

[0011] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 남세균 제거용 면 흡착제는 a) 면 섬유에 하이드록실기를 도입하는 단계; 및 b) 하이드록실기가 도입된 면 섬유를 키토산 용액에 침지한 후 반응시킴으로써 표면을 개질시키는 단계를 포함하는 과정을 통해 제조될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계는 면 섬유를 3M 농도의 수산화나트륨 용액에 반응시킴으로써 하이드록실기를 도입할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계는 하이드록실기가 도입된 면 섬유를 1 (w/w)% 키토산 용액에 침지한 후 1 ~ 5시간 반응시킴으로써 표면을 개질시킬 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계 이후 c) 물벼룩 배양액에서 표면을 추가 개질시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 c) 단계 이후 d) 글루타알데하이드 용액에 처리하여 가교 결합을 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 남세균은 녹조를 유발하는 마이크로시스티스 에루지노사(*Microcystis aeruginosa*)일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 면 흡착제는 남세균 흡착 후 탈착 과정을 통해 재사용이 가능할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 면 흡착제는 최대 5회까지 재사용이 가능할 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제를 녹조 발생 수역 또는 발생 징후가 관찰된 수역에 처리하는 단계를 포함하는, 녹조 제거방법을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 키토산으로 표면이 개질된 면 흡착제는 천연 소재인 키토산 및 면을 활용하기 때문에 환경 친화적일 뿐 아니라, 면 소재의 표면을 키토산 고분자로 개질시킴으로써 다량의 아민기를 포함하는바, 음전하를 띄는 유해 남세균 세포를 효과적으로 흡착할 수 있다. 특히, 본 발명의 키토산으로 표면이 개질된 면 흡착제는 흡착제 사용에 따른 남세균 세포 파괴 등으로 인한 시아노톡신에 의한 2차 오염이 발생하지 않고 생태독성이 없는바, 실제 사용에 따른 수생생태계의 독성 등 각종 부정적 영향을 최소화시킬 수 있는 이점을 가진다. 또한, 본 발명의 키토산으로 표면이 개질된 면 흡착제의 경우 남세균 흡착 후 탈착 과정을 통해 최대 5회까지 재사용이 가능한바, 산업용으로 이용하는 경우 친환경적이고 경제적인 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 ‘면’ 및 ‘키토산-면’ 흡착제의 표면 특성에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다((A): 면, (B): 키토산-면).

도 2는 ‘면’ 및 ‘키토산-면’ 흡착제의 XPS N_{1s} 스펙트럼을 나타낸 것이다((A): 면, (B): 키토산-면).

도 3은 남세균 배양물에 ‘면’ 및 ‘키토산-면’ 흡착제를 적용한 후 시간 경과에 따른 남세균 세포의 제거 효율을 평가한 결과이다((A): 혈구계수기를 이용한 세포 계수, (B): 680 nm에서 흡광도 측정).

도 4는 유해 남세균 흡착 전·후의 ‘면’ 및 ‘키토산-면’ 흡착제의 표면 변화를 FE-SEM 스캔을 통해 관찰한 사진이다((A)-(B): 남세균 흡착 전 면의 표면, (C)-(D): 남세균 흡착 후 면의 표면, (E)-(F): 남세균 흡착 전 키토산-면의 표면, (G)-(H): 남세균 흡착 후 키토산-면의 표면).

도 5a는 ‘면’ 및 ‘키토산-면’ 흡착제의 투입 후 시간 경과에 따른 화학적 산소요구량을 나타낸 것이다.

도 5b는 ‘면’ 및 ‘키토산-면’ 흡착제를 이용하여 남세균 제어 후 12시간 경과한 시점에 마이크로시스틴 농도를 측정된 결과이다.

도 5c는 ‘키토산-면’ 흡착제의 생태독성 평가를 위하여 ‘키토산-면’ 흡착제 존재 하에서 물벼룩(*Daphnia magna*)을 배양한 후 24시간 및 48시간이 경과하였을 때 물벼룩의 생존율을 측정된 결과이다.

도 6은 ‘키토산-면’ 흡착제의 탈착 및 재사용 효율을 평가한 결과이다.

도 7a는 ‘키토산-면’ 흡착제의 투입량에 따른 남세균 제거율을 비교 분석한 결과이다.

도 7b는 남세균의 다양한 세포 밀도에서 ‘키토산-면’ 흡착제 처리 후 12시간 시간경과에 따른 남세균 제거율(%)을 측정된 결과이다.

도 8은 ‘키토산-면’ 물벼룩 배양액의 추가 개질을 진행한 흡착제를 적용한 후 시간 경과에 따른 남세균 세포의 밀도를 측정된 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 키토산으로 표면이 개질된 남세균 제거용 면 흡착제에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 남세균 제거용 면 흡착제는 a) 면 섬유에 하이드록실기를 도입하는 단계; 및 b) 하이드록실기가 도입된 면 섬유를 키토산 용액에 침지한 후 반응시킴으로써 표면을 개질시키는 단계를 포함하는 과정을 통해 제조될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 상기 a) 단계는 면 섬유에 하이드록실기(-OH)를 도입하는 단계로서, 자세하게는 면 섬유를 3M 농도의 수산화나트륨 용액에 반응시킴으로써 하이드록실기를 면 섬유에 도입하는 단계이다.
- [0025] 본 발명의 상기 b) 단계는 면 섬유의 표면을 키토산으로 개질하는 단계로서, 자세하게는 상기 a) 단계를 통해 하이드록실기가 도입된 면 섬유를 1 (w/w)% 키토산 용액에 침지한 후 1 ~ 5시간 반응시킴으로써 표면을 개질시키는 단계이다.
- [0026] 본 발명의 일구체예에서, 상기 b) 단계 이후 추가적으로 c) 물벼룩 배양액에서 표면을 추가 개질시키는 단계; 및 d) 글루타알데하이드 용액에 처리하여 가교 결합을 진행하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 과정을 통해 제조된 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제는 남세균을 효과적으로 제거(흡착)할 수 있으며, 바람직하게는 녹조를 유발하는 마이크로시스티스 에루지노사(*Microcystis aeruginosa*)를 제거할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제는 천연 소재인 키토산 및 면을 활용하기 때문에 환경 친화적일 뿐 아니라, 면 소재의 표면을 키토산 고분자로 개질시킴으로써 다량의 아민기를 포함하는바, 음전하를 띄는 유해 남세균 세포를 효과적으로 흡착할 수 있다. 본 발명의 하기 실시예에서는, 다양한 녹조 수준에 따른 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제의 녹조 제거 효율을 평가하였으며, 그 결과 저밀도, 중밀도 및 고밀도 조건에서도 남세균 제거 효과가 우수한 것으로 나타났다.
- [0029] 한편, 남세균 제거(흡착) 용도를 갖는 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제가 생태 환경에 적용되기 위해서는 흡착제 처리에 따른 2차 오염 가능성이 없어야 하며, 환경 안전성을 확보해야 한다. 이에, 하기 실시예에서는 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제의 환경영향을 평가하였으며, 그 결과 상기 흡착제의 투여에 따른 남세균 유래 마이크로시스틴에 의한 2차 오염 가능성이 없으며, 생태독성도 없는 것으로 확인되어, 실제 사용에 따른 수생생태계의 독성 등 각종 부정적 영향을 최소화시킬 수 있다.
- [0030] 뿐만 아니라, 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제는 남세균을 흡착한 후 탈착 과정을 통해 재사용이 가능하다. 하기 실시예에서는 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제를 이용하여 남세균을 흡착시킨 후 탈착하는 과정을 반복한 결과, 5회 반복 사용에도 남세균 흡착율이 우수한 것으로 나타났다.
- [0031] 또한, 본 발명은 남세균 흡착용 키토산-면 흡착제를 녹조 발생 수역 또는 발생징후가 관찰된 수역에 처리하는 단계를 포함하는, 녹조 제거방법에 관한 것이다.
- [0032] 또한, 본 발명은 남세균 흡착용 키토산-면 흡착제를 녹조 발생 수역에 처리하여 남세균을 흡착시키는 단계; 및 남세균이 흡착된 키토산-면 흡착제를 특정 농도의 염기성 용액에 첨가한 후 초음파를 처리하는 단계를

포함하는, 키토산-면 흡착제로부터 남세균을 회수하는 방법에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 하기 실시예에서는 0.1N 농도의 수산화나트륨 용액 및 40kHz 초음파 처리를 통해 키토산-면 흡착제로부터 남세균 세포를 파괴시키지 않으면서, 세포 구조를 잘 유지한채로 세포를 탈착시킬 수 있음을 확인하였으며, 이에, 본 발명의 탈착 과정을 통해 회수한 유해 남세균 세포의 경우 바이오 연료 등의 산업적 활용이 가능하다.

[0034] 또한, 본 발명은 i) 남세균 제거용 키토산-면 흡착제를 녹조 발생 수역에 처리하여 남세균을 흡착시키는 단계; ii) 남세균이 흡착된 키토산-면 흡착제를 0.1N 의 수산화나트륨 용액에 첨가한 후 40kHz 초음파를 처리하여 남세균을 탈착시키는 단계; 및 iii) 남세균이 탈착된 키토산-면 흡착제를 증류수를 이용하여 세척한 후 동결 건조시키는 단계를 포함하는, 남세균 제거용 키토산-면 흡착제 재생 방법에 관한 것이다.

[0035] 본 발명의 하기 실시예에서는 상기 i) 내지 iii) 단계를 통해 재생된 본 발명의 키토산-면 흡착제가 5회 반복 사용 시에도 기능성을 잃지 않고 남세균을 효율적으로 흡착하는 것을 확인하였다. 이에, 본 발명의 키토산-면 흡착제는 상기 과정을 통해 재생(재활용)이 가능한바, 친환경적이고 경제적인 소재로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0037] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0039] <실시예>

[0041] 1. 재료 및 방법

[0043] <1-1> 재료 준비

[0044] 친환경 생체흡착제의 골격으로 사용되는 면은 대한의료원(충주, 한국)에서 구입하였다. 수산화나트륨 비드는 대정화금 주식회사(서울, 한국)에서 구입하였다. 키토산(탈아세틸화 비율 : 75-85 %)은 Showa Chemical Industry(Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다. 키토산 용액 제조에 사용된 아세트산(>99.5%)은 대정화금 주식회사(서울, 한국)에서 구입하였다.

[0045] 타겟 오염물질인 마이크로시스티스 에루지노사(*M. aeruginosa* KW) 균주는 강릉시 안현동 경포가시연습지에서 동정된 것으로 국립 낙동강생물자원관 담수 생물자원은행 (Freshwater Bioresource Culture Collection; FBCC)에서 연구목적으로 분양한 FBCC-A68 균주를 분양하여 사용하였다. 마이크로시스티스 에루지노사 배양에는 BG11(Blue Green 11) 배지가 사용되었으며, 상기 배지는 1L 3차 증류수에 하기 표 1에서 나타낸 구성성분을 첨가하여 제조되었다. 배지는 121℃에서 20분간 멸균을 한 후 사용하였다.

표 1

[0047] BG11 배지 조성

구성성분	농도 (mg L ⁻¹)
NaNO ₃	1,500
K ₂ HPO ₄	40
MgSO ₄ · 7H ₂ O	75
CaCl ₂ · 2H ₂ O	36
Citric Acid · H ₂ O	6
Ferric Ammonium Citrate	6
Na ₂ EDTA · 2H ₂ O	1

Na ₂ CO ₃	20
H ₃ BO ₃	2.86
MnCl ₂ · 4H ₂ O	1.81
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.22
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.39
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.079
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O KCl	0.0494

[0049] **<1-2> 흡착제 제조**

[0050] 깨끗한 면(25g)을 3M 수산화나트륨 용액에서 2시간 동안 반응시켜 -OH 작용기를 도입하였다. 수산화나트륨으로 가수분해된 면을 3차 증류수로 3회 세척하여 잔류 수산화나트륨을 제거하였다. 키토산 개질을 진행하기 위해 키토산을 5% 아세트산에 녹인 1% 키토산 용액(w/w, %)에 침지시켜 표면에서 키토산을 반응시켰다. 키토산 표면 개질 공정은 3시간 동안 자기 교반에 의해 진행하였고, 반응 종료 후 3차 증류수를 이용하여 3번 세척하였다. 마지막으로 세척과정을 거쳐 최종적으로 발달한 ‘키토산-면’을 2일 동안 동결건조하여 완전히 건조시킨 후 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

[0052] **<1-3> 흡착제의 표면 작용기의 특성 분석**

[0053] 키토산으로 표면 개질된 ‘키토산-면’ 흡착제의 표면 작용기 변화를 FT-IR, XPS, FE-SEM을 이용하여 분석하였다. FT-IR 분석은 Cary 630 FT-IR(Agilent Technology, USA)을 이용하여 650 ~ 4,000 파장 대역에서 ATR(attenuate total reflectance) 방법을 이용하여 수행하였다. ‘키토산-면’ 흡착제의 보다 정밀한 표면 작용기 분석을 위해 XPS 분석기(X-TOOL, ULVAC PHI)를 이용하여 N1s 신호 분석을 수행하였다. 키토산 개질에 따른 표면 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM(Field emission scanning electron microscopy)을 이용하여 표면을 관찰하였다. FE-SEM 관찰을 위해 표면 개질 흡착제와 제어 후 흡착제에 대해 진공 챔버에서 60초 동안 Pt 코팅(백금 코팅 두께: 4nm)을 수행하였다. FE-SEM(Quanta 250 FEG, FEI, USA)을 이용하여 Pt 코팅으로 대조하기 전과 후의 ‘면’과 ‘키토산-면’ 흡착제를 관찰하였다.

[0055] **<1-4> 마이크로시스티스 에루기노사 흡착 제거 평가**

[0056] 제조된 흡착제의 오염물질 제거효율을 확인하기 위해 BG11 배지에 접종한 마이크로시스티스 에루기노사에 ‘면’과 ‘키토산-면’ 흡착제를 도입하여 제거효율을 비교 분석하였다. 흡착제와의 비교 분석을 진행하기 전에 마이크로시스티스 에루기노사를 BG11 배지에서 전배양하였다. 전배양 시 배양기 내 온도(27℃), 백색광광강도(50 mol/m²), 통기(0.15L/min) 조건을 일정하게 조절하였다. 마이크로시스티스 에루기노사의 흡착 제거는 5×10⁶ cells/mL의 농도에서 수행되었다. 개발된 흡착제를 이용하여 흡착제거를 하기 전에 모든 흡착제를 70% 에탄올(EtOH)에서 30분 동안 살균한 후 클린벤치에서 자외선 조건에서 3시간 동안 건조하였다. 그 다음, 0.3g의 흡착제를 발생하는 오염물질인 마이크로시스티스 에루기노사로 접종된 150ml 수용액에 첨가하였다. 모든 대조군(흡착제 무처리군) 및 실험군(‘면’ 및 ‘키토산-면’)은 사전 재배와 동일한 조건에서 테스트되었다. 정해진 시간 간격으로 샘플링을 진행하여 용액 내 존재하는 마이크로시스티스 에루기노사 세포의 수를 hemacytometer(Hausser Scientific, Horsham, PA)를 이용하여 측정하였다. 모든 흡착 제거 평가는 3회 반복 실험을 진행하였다. 또한, 추가적으로 흡착제를 첨가한 후 정해진 시간 간격으로 샘플링을 진행하여 용액 내 존재하는 마이크로시스티스 에루기노사 세포수 변화를 UV-VIS spectrophotometer (GENESYS 10S, Thermofisher)를 이용하여 680nm 파장대에서 측정하였다.

[0058] **<1-5> 흡착제의 적용에 따른 환경영향 분석**

[0059] 제조된 흡착제의 투입에 따른 환경영향을 확인하기 위하여 화학적산소요구량(COD), 신규 오염물질로부터 유도된

수 있는 마이크로시스틴 농도 및 급성독성을 평가하였다.

[0060] HUMAS Kit(HUMAS Co. Ltd. Korea)를 이용하여 대조군(흡착제 무처리군) 및 실험군(‘면’ 및 ‘키토산-면’)의 화학적 산소요구량 변화를 측정하였다. 모든 측정은 제조업체의 프로토콜에 따라 3반복 수행하였다.

[0061] Microcystin ELISA Kit(Attogene, USA)를 이용하여 외부 자극이나 외부 오염물질인 마이크로시스틴스 에루기노사의 자연 용해에 의해 유발될 수 있는 마이크로시스틴 농도의 변화를 측정하였다. ELISA 측정을 위한 예비 준비로서 제어 시 채취한 부 시료를 주사기 필터를 이용하여 준비하고 50 μ l 시료를 마이크로시스틴 분석에 사용하였다. 분석은 제조사의 프로토콜에 따라 진행하였으며, 모든 반응이 끝난 후 마이크로플레이트 리더기(PowerWave XS, BioTek, USA)를 이용하여 450 nm 파장에서 측정하였다.

[0062] ‘키토산-면’ 흡착제의 생태독성을 평가하기 위해 EPA(Environmental Protection Agency) 지침에 따라 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용하여 급성독성시험을 실시하였다. 샘플 당 태어난지 24시간이 경과되지 않은 물벼룩 개체 5마리를 이용하였다. 먼저, ‘키토산-면’ 0.02g을 물벼룩 용기에 넣고 특정 실험 조건(주광기 조건; (명: 16시간, 암: 8시간), 온도; 20℃)에서 48시간 동안 배양하였다. 주입된 흡착제의 양은 발생하는 오염 물질의 제거를 위해 사용된 실제 양과 동일하게 준비되었다. 흡착제 없이 배양된 물벼룩 샘플을 대조군으로 설정하였으며, 실험 기간 동안 물벼룩에 사료를 공급하지 않았다. 물벼룩의 생존율을 배양 24시간 및 48시간에 기록하였다. 모든 실험은 가이드라인에 따라 4회 반복하였다.

[0064] <1-6> 흡착제의 재사용 가능성 확인

[0065] 흡착제의 신규 오염물질 제거를 위한 재사용 가능성을 확인하기 위한 평가를 수행하였다. 먼저, ‘키토산-면’ 흡착제 0.3g을 사용하여 마이크로시스틴스 에루기노사 제어 평가(초기 세포 농도: BG11 수성 배지에서 1×10^6 cells/mL, 부피: 150mL)를 12시간 동안 수행하였다. 그 후, 세포에 흡착된 ‘키토산-면’ 흡착제를 BG11 배지에서 분리하였다. 제거된 마이크로시스틴스 에루기노사 세포를 흡착제로부터 분리하기 위해 초음파 세척기(SD-200H, 한국)를 이용하여 초음파(주파수: 40kHz)를 인가하면서 0.1N 수산화나트륨 조건에서 30분간 탈착을 수행하였다. 초음파 적용으로 인한 급격한 온도 상승을 방지하기 위해 얼음물을 초음파 챔버에 매질로 적용하였다. 마이크로시스틴스 에루기노사가 탈착된 ‘키토산-면’ 흡착제를 증류수로 10회 세척하여 잔류 화학물질(0.1N NaOH)을 제거하였다. 세척 후 동결건조기를 이용하여 12시간 동안 흡착제를 건조시켰다. 건조된 ‘키토산-면’ 흡착제는 세포제거 시험과 동일한 조건으로 평가하였다. 탈착과 재이용은 제거 효율이 일정한 수준을 유지하는 동일한 조건에서 반복하였다.

[0067] <1-7> 다양한 조건에서의 ‘키토산-면’ 흡착제의 오염물질 제거 평가

[0068] 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제를 산업용으로 이용하는 경우 경제성 확보를 위하여 흡착제의 양과 남세균의 초기농도에 따른 제거효율시험을 비교 분석하였다.

[0069] 먼저, 마이크로시스틴스 에루기노사가 접종된 수용액 150ml에 흡착제의 양을 0.075g(0.5g L^{-1}), 0.15g(1g L^{-1}), 0.3g(2g L^{-1})으로 다양화하고, 흡착제의 투입량에 따라 오염물질의 제거 효율을 평가하였다. 제거 효율 평가는 상술한 제거 실험과 동일한 조건으로 진행하였으며, 모든 실험은 3회 반복하였다.

[0070] 한편, 오염물질의 초기 농도에 따른 제거효율 시험은 ‘키토산-면’ 흡착제 0.15g(1g L^{-1}) 수용액 150ml에 마이크로시스틴스 에루기노사 1×10^5 cells/mL(저밀도), 1×10^6 cells/mL(중밀도), 1×10^7 cells/mL(고밀도)를 접종하여 진행하였다.

[0072] <1-8> 물벼룩 배양액의 추가 개질에 따른 흡착제의 남세균 제거 평가

[0073] 제조한 ‘키토산-면’ 흡착제 (20g)를 전처리를 진행한 물벼룩 배양액에 12시간 반응시켜 추가적인 표면 개질을 진행하였다. 전처리를 진행한 물벼룩 배양액 준비과정은 다음과 같다. 물벼룩 배양액의 경우 20℃에서 물벼룩을 배양하면서 클로렐라 불가리스(*Chlorella vulgaris*)를 5×10^5 cells/mL로 먹이 공급을 진행하였으며, 물벼룩을 배양한 배양액을 0.22 μ m 필터로 전처리를 진행하여 부유물을 제거하고 사용하였다. 전처리를 진행한 물벼룩 배

양액의 경우 추가 표면 개질을 위하여 전처리를 진행한 물벼룩 배양액 400mL에 ‘키토산-면’ 흡착제 (20g)를 담지하여 12시간 실온에서 반응을 진행하였다. 추가 표면 개질 과정이 완료된 이후 3차 증류수로 5회 세척을 진행하였으며, 가교 결합에 대한 유해 남세균 제어 성능에 대한 영향을 확인하기 위하여 25% 글루타알데하이드 용액 (Sigmaldrich, Korea) 0.6mL/L 용액을 만들어 4시간 동안 실온에서 교반을 진행하였다. 반응이 완료된 이후 3차 증류수로 3회 세척을 진행한 후에 동결건조를 진행하였으며, 실험에 사용하기 전까지 Dessicator에 보관하였다. 흡착제와의 비교 분석을 진행하기 전에 마이크로시스티스 에루기노사를 BG11 배지에서 전배양하였다. 전배양 시 배양기 내 온도(27℃), 백색형광강도(50 mol/m²), 통기(0.15 L/min) 조건을 일정하게 조절하였다. 마이크로시스티스 에루기노사의 흡착 제거는 1×10⁶ cells/mL의 농도에서 수행되었다. 개발된 흡착제를 이용하여 흡착 제거를 하기 전에 모든 흡착제를 70% 에탄올(EtOH)에서 30분 동안 살균한 후 클린벤치에서 자외선 조건에서 3시간 동안 건조하였다. 그 다음, 0.3g의 흡착제를 발생하는 오염물질인 마이크로시스티스 에루기노사로 접종된 150ml 수용액에 첨가하였다. 모든 대조군(흡착제 무처리군) 및 실험군(‘면’ 및 ‘키토산-면’, ‘물벼룩 추가 개질된 키토산-면(가교 결합 진행 ×)’, ‘물벼룩 추가 개질된 키토산-면(가교 결합 진행 ○)’)은 사전 재배와 동일한 조건에서 테스트되었다. 정해진 시간 간격으로 샘플링을 진행하여 용액 내 존재하는 마이크로시스티스 에루기노사 세포의 수를 hemacytometer (Hausser Scientific, Horsham, PA)를 이용하여 측정하였다. 모든 흡착 제거 평가는 3회 반복 실험을 진행하였다.

2. 결과

<2-1> 흡착제의 표면 특성

셀룰로오스의 핵심성분인 깨끗한 면에 키토산 표면 개질이 진행됨에 따라 표면 개질 전·후의 표면 특성 변화를 분석하기 위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy) 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 실시하였다. 그 결과는 도 1 및 2에서 자세히 나타내었다.

깨끗한 면의 FT-IR 스펙트럼에서 셀룰로오스에서 늘어나는 -OH가 3,330 cm⁻¹ 범위에서 관찰되었다(도 1(A)). 셀룰로오스의 C-H 신축과 관련된 피크는 2,896, 1,428 및 1,315 cm⁻¹에서 확인되었다. 또한, 셀룰로오스의 C-O-C 굽힘 연신은 1,032cm⁻¹에서 확인되었다. 마지막으로 셀룰로오스 구조의 C-O 신축 진동과 글리코시드 -CH 변형과 관련된 피크가 894cm⁻¹에서 관찰되었다. 이러한 결과를 통해 본 실험에 사용된 친환경 흡착제의 주성분인 깨끗한 면의 주성분이 셀룰로오스임을 확인하였다. 한편, ‘키토산-면’ 흡착제는 작용기의 변화를 보여주었다(도 1(B)). 키토산의 표면 개질에 의한 C-H 대칭 또는 비대칭 결합은 2,877 및 1,375 cm⁻¹에서 확인되었는데, 이는 기존에 깨끗한 면에서 확인된 피크와 달리 키토산 도입으로 인해 이동한 것으로 예상된다. 또한 1,645 cm⁻¹에서 새로운 피크가 생성됨으로써 키토산 표면 개질에 따른 아마이드 I 그룹의 도입을 확인하였다. 마지막으로 1589 cm⁻¹ 피크에서 1차 아민이 확인되었다. 이러한 결과를 통해 면에 키토산 개질이 진행됨에 따라 아마이드 I 및 1차 아민과 같은 키토산의 성질이 면의 표면에 도입됨을 확인할 수 있었다.

키토산 도입에 따른 FT-IR 결과와 마찬가지로 XPS N_{1s} 분석에서도 키토산 개질에 따른 표면 변화를 명확히 확인하였다(도 2 참조). 셀룰로오스에는 아민 관련 구조가 없기 때문에 깨끗한 면에서 모든 XPS N_{1s} 신호를 관찰할 수 있다(도 2(A)). 그러나 키토산으로 표면 개질된 ‘키토산-면’ 흡착제에서는 N_{1s} 신호가 표면에 도입되는 것을 확인하였다(도 2(B)). 키토산 분자로부터 아민계 표면 작용기의 도입은 399.4 및 401.5 eV에서 새롭게 도입된 피크에서 확인할 수 있다. 하기 표 2에서 나타낸 바와 같이, 키토산 분자의 -NH₂ 및 -NH₃ 그룹이 셀룰로오스와 반응하여 새롭게 도입된 399.4 및 401.5eV 피크가 생성되었다. 또한, ‘키토산-면’ 흡착제의 N_{1s} 신호의 새로운 피크 도입에 따라 깨끗한 면화에 비해 더 높은 값(2,215)의 피크 면적이 기록되었다. 결론적으로, ‘키토산-면’ 흡착제의 표면 특성 변화는 키토산에서 유래된 양전하 아민 그룹이 ‘키토산-면’에 도입되었음을 나타낸다.

표 2

[0082] 면 및 키토산-면에 대한 XPS N_{1s} 표면 관능기 분석

Elements	Peak (eV)	Assignment	Peak area	
			면	키토산-면
N _{1s}	399.4	NH ₂	-	1,561
	401.5	NH ₃	-	654
	Peak sum		-	2,215

[0084] <2-2> 실험실 규모에서 유해 남세균 제어 성능평가

[0085] 오염물질인 마이크로시스티스 에루기노사는 pKa 특성에 따라 수성 생태계에서 카르복실기와 수산기가 우세하기 때문에 양전하를 띤다고 보고되었다. 따라서 이러한 특성을 고려할 때 아민 작용기가 다량 함유된 키토산으로 개질된 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제를 이용하여 정전기적 상호작용을 통해 신규 오염물질을 제어할 수 있을 것으로 기대된다. 이러한 내용을 증명하기 위해 ‘키토산-면’ 흡착제를 사용하여 마이크로시스티스 에루기노사를 제어하는 실험을 수행하였으며, 그 결과는 도 3에서 자세히 나타내었다.

[0086] 혈구계수기(hemocytometer)를 통해 직접 남세균 세포를 계수한 결과, 도 3(A)에서 나타낸 바와 같이, 대조군의 경우 12시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(693 \pm 13) \times 10^4$ cells/mL로 증가하였으며; 반면에, ‘면’을 적용한 경우 12시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(445 \pm 19) \times 10^4$ cells/mL로 측정되어 약 11%의 제거율을 보여주었고; 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제를 적용한 경우 12시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(21 \pm 11) \times 10^4$ cells/mL로 측정되어 95.8%의 제거율을 보여주었다.

[0087] 또한, 직접 세포 계수 결과와 더불어 실험 과정에 따라 680 nm에서 흡광도를 측정하였으며, 그 결과는 도 3(B)에서 나타낸 바와 같이, 초기 흡광도 대비 측정 값이 대조군과 ‘면’ 처리구에서 증가하는 반면, ‘키토산-면’ 흡착제 처리군의 경우 오염물질 제어에 따라 흡광도 값이 급격하게 감소하여 약 80% 정도의 흡광도 감소를 보여주었다.

[0088] 또한, 마이크로시스티스 에루기노사 제어 전·후의 ‘면’과 ‘키토산-면’ 흡착제의 FE-SEM 관찰에 따르면 ‘키토산-면’ 흡착제에 마이크로시스티스 에루기노사가 부착되어 있음을 확인하였다(도 4(E)~(H) 참조). 반면, ‘면’의 경우 BG11 배지의 흡수로 인해 표면에 염류가 형성됨을 확인할 수 있었다(도 4(A)~(D) 참조).

[0089] 따라서 세포 계수 및 흡광도 분석 결과에서 알 수 있듯이, 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제는 표면에 양전하를 띤 아민기가 많아 수생태계에서 음전하를 띤 마이크로시스티스 에루기노사를 정전기 상호작용에 의해 흡착 제어할 수 있음을 확인하였다.

표 3

[0091] 흡착제 사용 후 시간 경과에 따른 마이크로시스티스 에루기노사의 세포 밀도(cells/mL)

비교	시간(hr)				
	0	1	4	8	12
대조군	502.50±2.17	549.33±24.43	645.83±25.46	667.33±9.35	693.17±14.18
면	502.50±2.17	422.67±22.78	432.17±21.13	452.17±32.44	445.83±19.69
키토산-면	502.50±2.17	153.17±13.70	113.33±66.10	31.83±12.09	21.17±11.75

[0093] <2-3> 흡착제의 적용에 따른 환경영향 분석

[0094] ‘키토산-면’ 흡착제가 생태 환경에 적용되기 위해서는 흡착제 처리에 따른 2차 오염 가능성 등 환경영향을 분

석하여 환경 안전성을 확보해야 한다. 따라서 흡착제를 이용한 오염물질 제거 전략 적용 시 환경 영향을 분석하기 위해 흡착제 투입에 따른 다양한 효과를 분석하였다.

[0095] 먼저, 흡착제는 환경에 존재하는 자연 유기체에서 유래한 일종의 화학물질이므로 흡착제 처리를 통해 마이크로시스틴스 에루기노사를 제어할 때 화학적 산소요구량의 변화를 측정하였다. 그 결과 ‘면’과 ‘키토산-면’ 흡착제 처리군의 화학적 산소요구량은 대조군과 거의 유사하게 유지됨을 확인하였다(도 5a 참조). 이와 같은 제어 현상은 양전하성 물질로 개질된 담체 표면에 유해 남세균이 부착될 수 있는 양전하의 작용기가 도입되어 수환경에서 음전하를 띄는 유해 남세균 세포가 부착되어 제어된 결과로 예상되며, 그에 따른 반응으로 유해 남세균 세포가 소재 표면에 부착되어 제어된 결과를 뒷받침 근거로 작용할 수 있다.

[0096] 한편, 흡착제 적용 시 의도하지 않은 시아노박테리아 세포의 파괴 또는 용해를 유발할 수 있는바, 본 실험에서는 흡착제 사용에 따른 시아노박테리아 유래 시아노톡신에 의한 2차 오염 가능성을 확인하기 위하여 대표적인 시아노톡신인 마이크로시스틴-LR의 처리 후 농도 변화를 측정하였다. 12시간 경과 후 마이크로시스틴 농도를 측정한 결과, ‘키토산-면’ 흡착제 처리구에서 대조구 또는 ‘면’ 처리구에 비해 낮은 농도의 마이크로시스틴이 검출되었다(도 5b 참조). 이러한 결과를 통해, 본 발명의 ‘키토산-면’을 흡착제로 이용하는 경우 시아노박테리아 세포의 용해나 파괴를 일으키지 않으며 환경에 2차 오염을 일으키지 않음을 확인할 수 있었다.

[0097] 또한, 흡착제를 실제 환경에 적용하여 유해 시아노박테리아를 제거할 경우 수생태계의 다양한 생물에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 발명의 ‘키토산-면’을 흡착제의 생태독성 평가를 위하여 물벼룩(*Daphnia magna*)을 이용하여 급성독성시험을 수행하였다. 그 결과 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제(2g/L)는 물벼룩의 생존율에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 키토산-면 흡착제 접촉 후 24시간 및 48시간 후 물벼룩의 생존율을 확인한 결과 각각 95%, 90%의 생존율을 보였다. 따라서 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제는 수계의 다른 유기체에 독성을 나타내지 않았다.

[0098] ‘키토산-면’ 흡착제 처리 시 수계에 마이크로시스틴이 존재할 때 음전하를 띄므로 동시에 흡착 제어할 수 있으며, 추가적으로 마이크로시스틴의 배출이 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다.

표 4

[0100] 흡착제 사용에 따른 12시간 경과 후 마이크로시스틴 농도 변화 (ug/L)

비교	마이크로시스틴 농도 (ug/L)
대조군	3.79±0.24
면	3.62±0.31
키토산-면	3.02±0.02

[0102] <2-4> 흡착제의 경제성 평가

[0103] 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제를 사용하여 오염물질을 제어할 경우 흡착제 사용량을 조절하여 회수 후 재사용함으로써 경제성을 확보할 수 있다. 선행 연구에 따르면 흡착제를 이용하여 유해 남세균을 방제할 경우 탈착을 통해 세포분리 및 회수 흡착제를 이용하여 2~3배의 유해 남세균 방제가 가능하다고 보고된 바 있다.

[0104] 본 실험에서는 ‘키토산-면’ 흡착제를 이용하여 오염물질을 제어한 후 탈착을 통해 제어된 오염물질과 흡착제를 분리하였다. 제거 효율이 일정 수준 이상 유지되는 조건을 탐색하기 위해 탈착 후 재사용 실험을 반복하였다. 탈착 후 사용한 ‘키토산-면’ 흡착제를 이용하여 재사용을 평가한 결과, round 0에서 round 5까지 제거효율이 10% 이내로 유지됨을 확인하였다(도 6 참조). 탈착을 통해 회수된 시아노박테리아 세포를 대조군 세포량 대비 카운팅한 결과 약 92% 이상의 대조군 세포가 round 5까지 회수된 것을 확인하였다. 제거율은 (84.5 ± 2.9) %, 탈착 회수율은 (85.8 ± 3.6) %임을 확인하였다.

[0105] 상기와 같은 결과를 통해, ‘키토산-면’ 흡착제를 반복적으로 사용함에 따라 모든 세포가 탈착을 통해 회복되지 않고, 탈착 과정을 통해 흡착제가 손상되어 오염물질 제거율이 저하되는 것으로 예상할 수 있다. 따라서 최적의 반복사용 횟수를 5회로 선정하였으며, 산업용으로 사용할 경우 최대 5회까지 흡착제를 재사용할 수 있을 것으로 예상할 수 있었다.

표 5

[0107] 흡착제의 재사용에 따른 마이크로시스티스 에루기노사의 제거율 및 탈착 회수율 (%)

비교	round 0	round 1	round 2	round 3	round 4	round 5	round 6
제거율	96.00 ±1.41	94.50 ±1.04	93.83 ±2.48	92.67 ±2.50	90.50 ±1.52	89.00 ±2.37	84.50 ±2.88
탈착 회수율	93.40 ±2.92	94.18 ±1.89	93.07 ±2.30	92.45 ±2.95	93.92 ±2.52	92.70 ±2.54	85.80 ±3.65

[0109] 또한, 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제의 경제성을 극대화하기 위해 다양한 조건에서 오염물질(마이크로시스티스 에루기노사) 제거를 평가하였다. 먼저, ‘키토산-면’ 흡착제 투입량 대비 최대 효율을 나타낼 수 있는 흡착제 투입량을 선정하기 위해 흡착제 투입량을 다양화하여 오염물질 제거 평가를 진행하였다.

[0110] ‘키토산-면’ 흡착제의 투입량에 따른 오염물질 제거성능을 비교 분석한 결과, 1g L^{-1} 과 2g L^{-1} 의 경우 오차범위 내에서 제거효율이 거의 동일한 반면, 0.5g L^{-1} 흡착제 투여군의 경우 제거효율이 급격하게 감소함을 확인하였다(도 7a 참조). 이러한 결과는 흡착제의 사용량이 감소함에 따라 오염물질이 부착될 수 있는 결합 부위가 급격하게 감소하여 흡착 및 제어될 수 있는 오염물질의 양이 감소한 결과로 예상된다. 상기 결과를 종합적으로 살펴보면 1g L^{-1} 이 경제성 확보를 위한 가장 효율적인 흡착제 투입량임을 확인하였다.

[0111] 다음으로 최적의 흡착제 투여 조건(1g L^{-1})을 도출한 후 다양한 오염물질(마이크로시스티스 에루기노사) 농도에 서 제거 효율을 비교 분석하여 산업적 활용 범위를 결정하였다. 오염물질 농도는 저밀도(1×10^5 cells/mL), 중 밀도(1×10^6 cells/mL), 고밀도(1×10^7 cells/mL)로 임의로 나누었다. 저밀도 환경에서 흡착제 투여에 따라 12 시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사 밀도가 $(0.5\pm 0.54)\times 10^4$ cells/mL로 감소하는 것으로 나타나, (95.0±5.5)% 제거능을 보여주었다. 중밀도 환경에서 흡착제 투여에 따라 12시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사 밀도가 $(5.3\pm 0.8)\times 10^4$ cells/mL로 감소하는 것으로 나타나, (94.7±0.8)% 감소율을 확인하였다. 고 밀도 환경에서 흡착제 투여에 따라 12시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사 밀도가 $(58.3\pm 15.1)\times 10^4$ cells/mL로 감소하는 것으로 나타나, (94.2±1.51)%의 제거율을 보여주었다.

[0112] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제는 오염물질의 농도에 관계 없이 94~95% 제거가 가능함을 확인할 수 있었다(도 7b 참조). 따라서 ‘키토산-면’ 흡착제 1g L^{-1} 을 투입하여 다양한 초기 오염물질 농도를 제어할 수 있음을 확인하였으며, 탈착 후 흡착제 재생을 통한 흡착제 회수 후 재사용을 통해 개발된 흡착제의 경제성을 극대화할 수 있을 것으로 기대된다.

표 6

[0114] 흡착제의 투입량에 따른 마이크로시스티스 에루기노사 제거율 (%)

흡착제 투여량	시간(hr)			
	1	4	8	12
0.5g L^{-1}	31.67±5.72	45.50±4.18	76.33±3.27	79.67±3.93
1g L^{-1}	44.33±4.68	79.17±5.20	92.33±1.37	96.17±1.17
2g L^{-1}	44.17±8.61	80.50±2.88	92.50±2.66	96.17±2.48

표 7

다양한 납세균 농도에서 흡착제 사용에 따른 12시간 경과 후 제거율 (%)

비교	제거율 (%)
저밀도	95.00±5.48
중밀도	94.67±0.82
고밀도	93.83±2.25

<2-5> 물벼룩 배양액으로 추가 개질된 흡착제의 납세균 제어 성능평가

혈구계수기(hemocytometer)를 통해 직접 납세균 세포를 계수한 결과, 도 8에서 나타낸 바와 같이, 대조군의 경우 24시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(161.83 \pm 2.04) \times 10^4$ cells/mL로 증가하였으며; 반면에, ‘면’을 적용한 경우 24시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(114.17 \pm 4.07) \times 10^4$ cells/mL로 측정되어 제어가 이루어지지 않음을 보여주었고; 본 발명의 ‘키토산-면’ 흡착제를 적용한 경우 24시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(6.83 \pm 0.98) \times 10^4$ cells/mL로 측정되어 93.2%의 제거율을 보여주었다. 추가적으로 물벼룩(*D.magna*) 배양액의 추가 개질을 진행한 뒤 가교 결합을 진행하지 않은 소재의 경우 흡착제를 적용한 경우 24시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(7.67 \pm 2.58) \times 10^4$ cells/mL로 측정되어 92.3%의 제거율을 보여주었으며, 가교 결합을 진행한 흡착제를 적용한 경우 24시간 경과 후 마이크로시스티스 에루기노사의 밀도가 $(1.33 \pm 0.82) \times 10^4$ cells/mL로 측정되어 98.7%의 제거율을 보여주었다. 이를 통하여 물벼룩 (*D. magna*) 배양액의 추가 표면 개질을 진행하는 경우 가교 결합을 진행해야 소재의 안정성 측면에서 뛰어난 결과를 확인할 수 있었다.

표 8

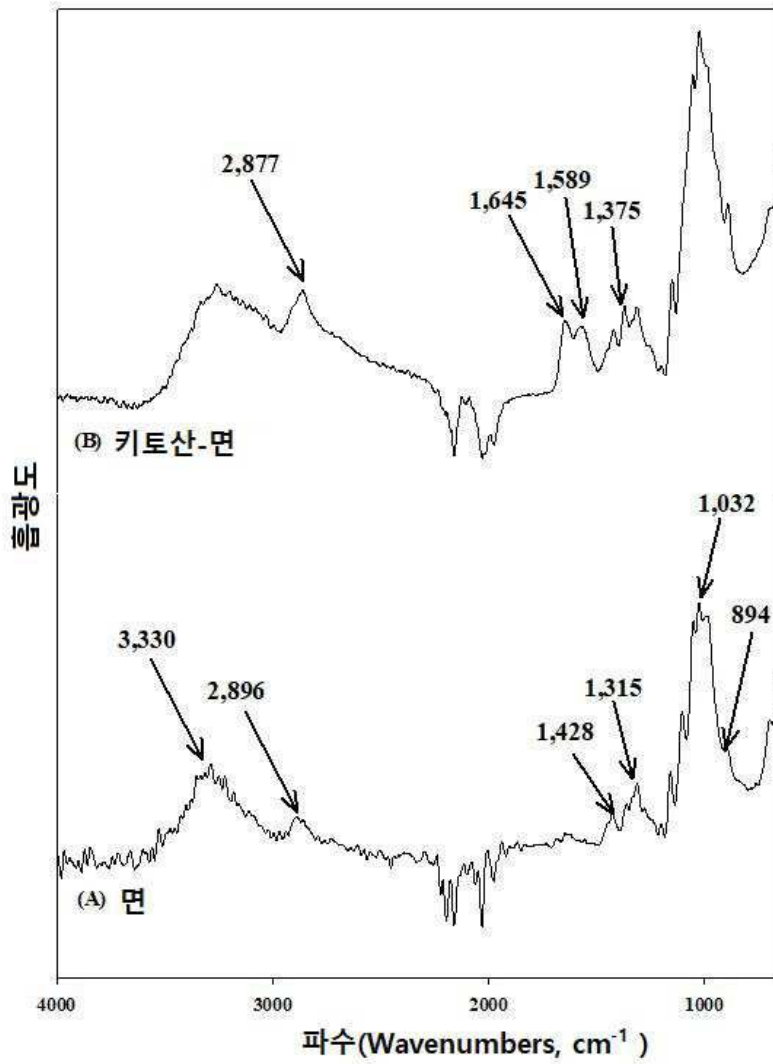
물벼룩 배양액으로 추가 개질된 흡착제 사용 후 시간경과에 따른 마이크로시스티스 에루기노사의 세포 밀도 (cells/mL)

비교	시간(hr)			
	0	8	16	24
대조군	103±2.37	121±8.09	144.17±2.48	161.83±2.04
면	103±2.37	83.5±1.87	102.67±5.16	114.17±4.07
키토산-면	103±2.37	11.8±3.31	8.67±1.75	6.83±0.98
물벼룩 추가 개질된 키토산-면(가교 결합 진행 ×)	103±2.37	9.67±1.21	4.00±1.67	7.67±2.58
물벼룩 추가 개질된 키토산-면(가교 결합 진행 ○)	103±2.37	10.17±1.17	2.17±0.75	1.33±0.82

이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

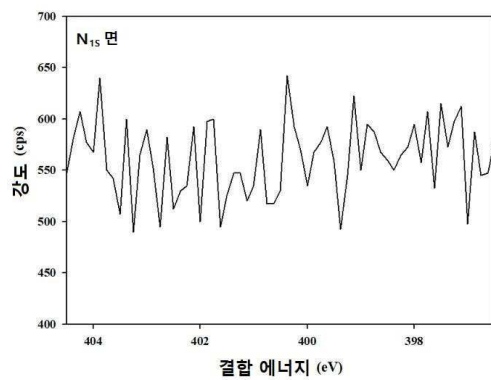
도면

도면1

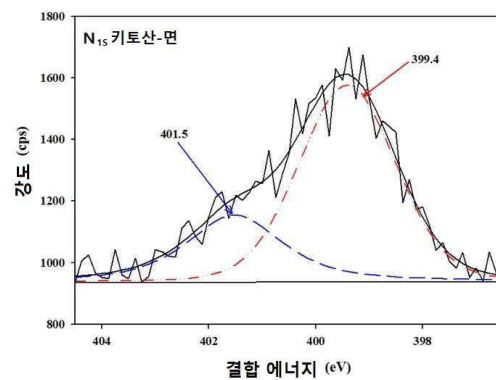


도면2

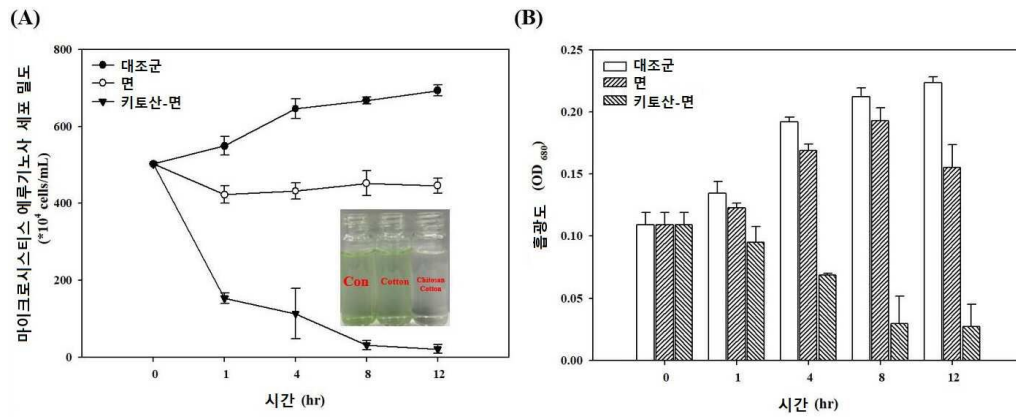
(A)



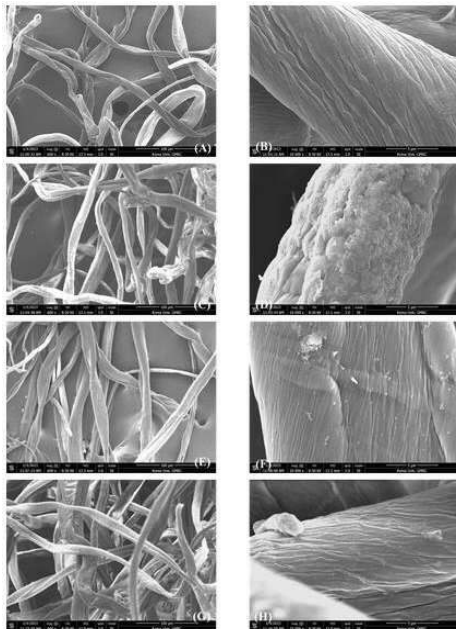
(B)



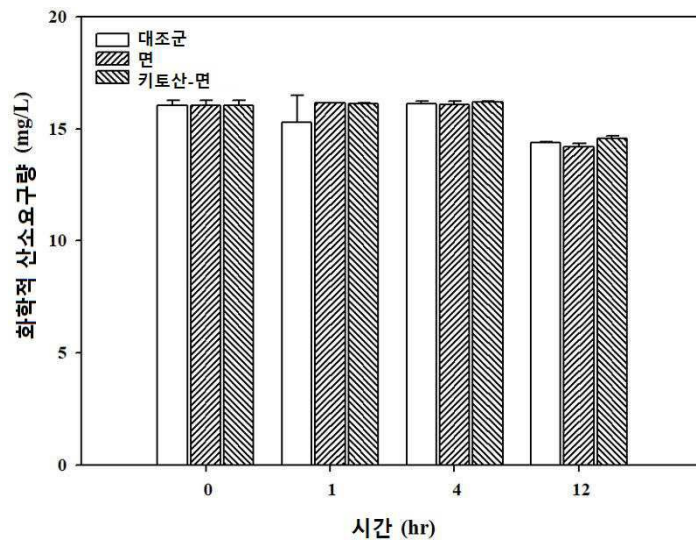
도면3



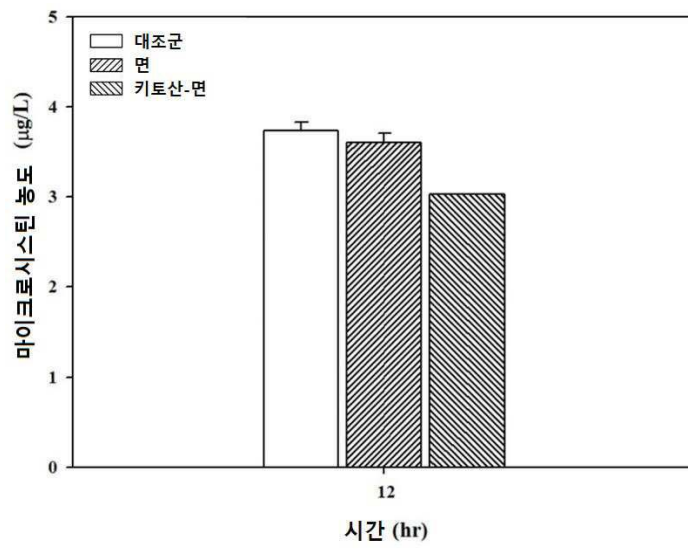
도면4



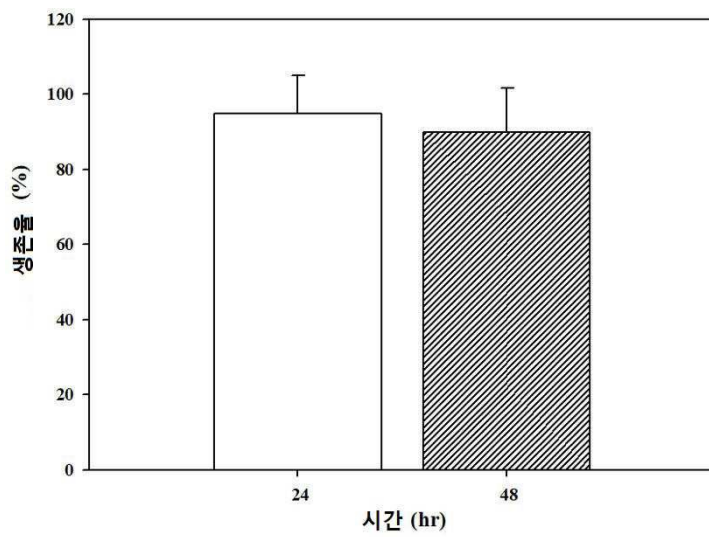
도면5a



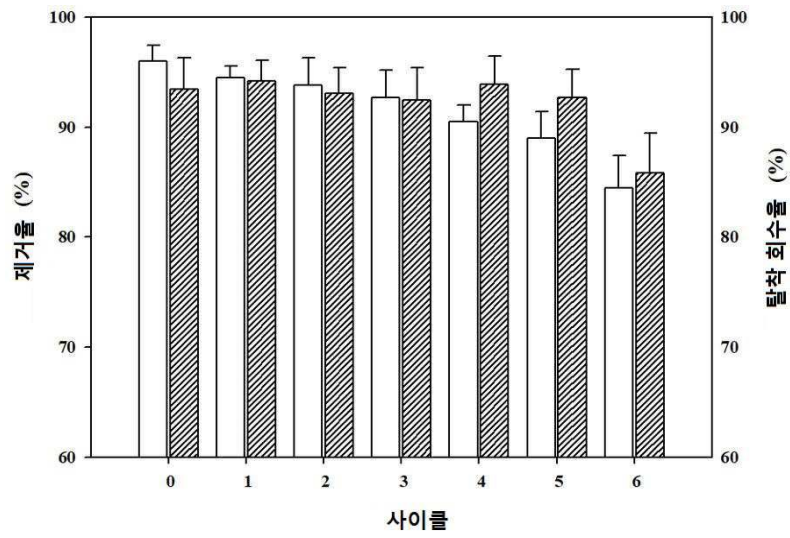
도면5b



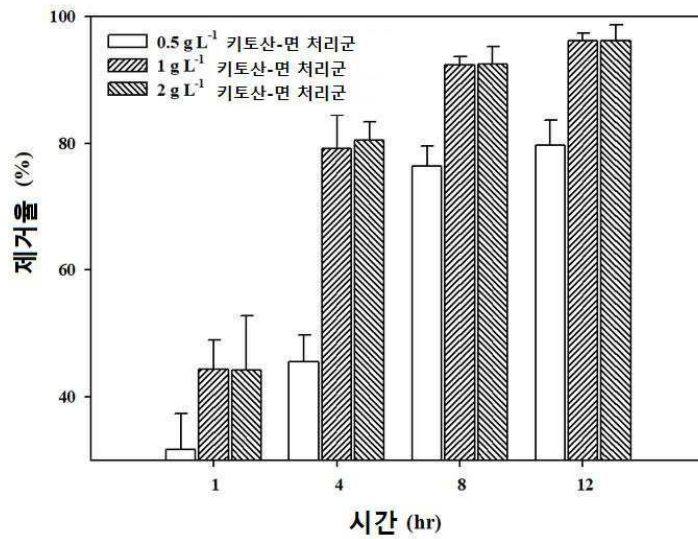
도면5c



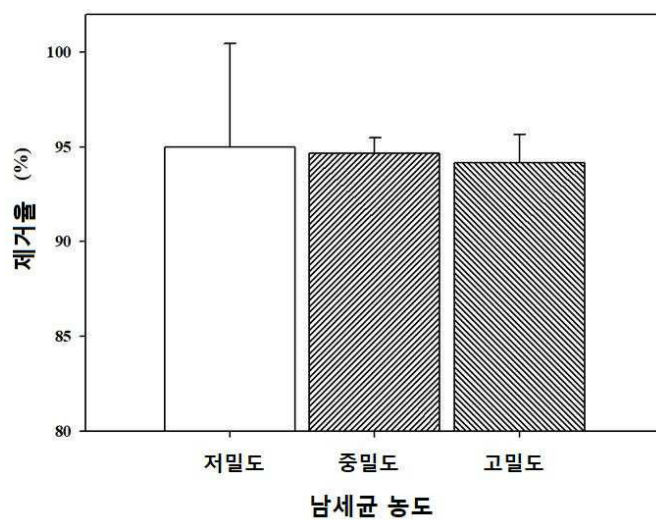
도면6



도면7a



도면7b



도면8

