

키토산 겔을 이용한 포름알데하이드 차폐 시트 개발

김소연, 김미소, 탁상민, 이지환, 심소연, 주은희, 김성배, 김창준*

Development of Formaldehyde-shielding Chitosan-gel Sheet

So-Yeon Kim, Mi-So Kim, Sang Min Tak, Ji Whan Lee, So Yeon Sim, Eun Hee Joo, Sung Bae Kim, and Chang-Joon Kim*

접수: 2014년 4월 12일 / 게재승인: 2014년 5월 9일
© 2014 The Korean Society for Biotechnology and Bioengineering

Abstract: Sick-building syndrome occurs when indoor air is polluted with harmful volatile organic compounds such as formaldehyde which are contained in furniture or new building materials. In this study, formaldehyde-shielding chitosan-gel sheet was developed and its performance was evaluated. Chitosan and agar were dissolved in acetic acid solution. The optimal concentrations of chitosan, acetic acid and agar were 3, 3, and 2.5 % (w/w). Formaldehyde was spreaded on gypsum board and then wall paper was attached on it by using glue. When chitosan-gel sheet was attached on this control board, the amount of formaldehyde released from the board was decreased by 63% than in control board. On the other hand, decrease in formaldehyde releasing was only 32% when liquid solution of chitosan was spreaded on the control board. This result clearly indicates that chitosan-gel sheet removes formaldehyde more effectively than liquid solution of chitosan. Furthermore, this type of sheet is more applicable to new building than spraying type.

Keywords: Sick-building syndrome, Formaldehyde, Shielding, Chitosan-gel sheet

1. INTRODUCTION

새집증후군 (sick-building syndrome)이란 새 건물이나 공장의 건축자재들 속의 유해물질들이 대기 중으로 확산되어 직접적으로 인체에 피해를 주는 것을 말한다. 새집증후군을 유발하는 대표적인 유해물질로 포름알데하이드가 있으며, 이는 건축물을 신축한 지 6개월 정도 지난 후에 가장 많이 배출된다. 특히, 벽지, 마룻바닥, 타일 등을 붙일 때 사용되는 접착제 등에서는 시공 후 최장 10년까지 포름알데하이드가 지속적으로 방출되어 인체에 유해하므로 건축자재로부터 이를 제거 또는 차단하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다 [1].

산화티타늄의 광촉매작용으로 포름알데하이드를 효과적으로 분해하는 방법이 보고되고 있다 [2-3]. 그러나 광촉매를 활성화시키기 위해서는 자외선 (UV)이 강하게 조사되어야 하는 데, 자외선이 없는 실내 조건에서는 촉매작용이 제대로 일어나지 않아 그 효과가 미비한 것으로 보고되고 있다 [4]. 제올라이트, 규조토, 활성탄 등을 흡착제로 사용하여 포름알데하이드를 제거하려는 연구도 활발히 이루어지고 있다 [5-7]. 이 경우 포름알데하이드가 물리적으로 흡착되기 때문에 이들 일부가 탈착되어 방출되는 문제점이 있다 [4]. 따라서 에너지 사용 없이 화학 흡착으로 포름알데하이드를 제거할 수 있는 경제성 있는 소재가 개발된다면 이는 새집증후군 방지를 위한 건축자재로 널리 사용될 수 있을 것이다. 최근 키토산 (Fig. 1)이 포름알데하이드를 제거할 수 있는 신소재로 주목받고 있다. 키토산은 게 또는 새우같은 갑각류 껍질에 존재하는 키틴을 탈아세틸화하여 얻을 수 있다. 키토산은 2-아미노-2-데옥시-D-글루코오스가 베타-1,4 결합에 의해 반복적으로 연결된 다당류 고분자이다. 키토산은 그 구성성분인 D-글루코사민의 아미노기(-NH₂)가 포름알데하이드의 카

경상대학교 생명화학공학과 및 공학연구원
Department of Chemical & Biological Engineering and ERI, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea
Tel: +82-55-772-1787, Fax: +82-55-772-1789
e-mail: cj_kim@gnu.ac.kr

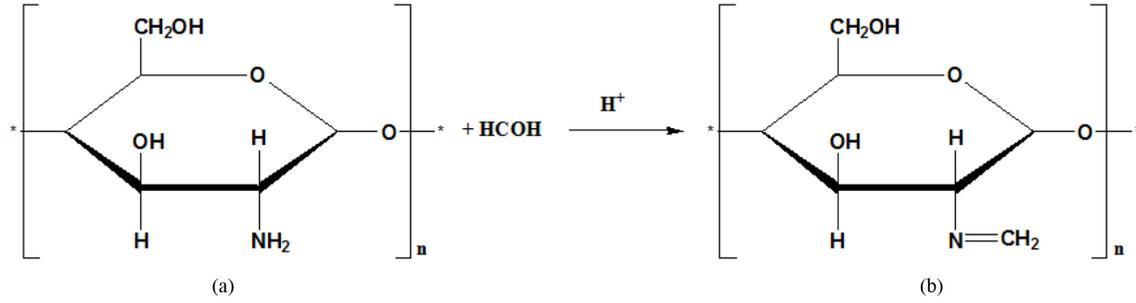


Fig. 1. Reaction between chitosan and formaldehyde in the presence of acetic acid: (a) chitosan and (b) its reaction product.

르보닐기와 반응하여 반응성이 없는 이민화합물과 물로 변환됨으로써 효과적으로 포름알데하이드를 흡착하는 것으로 알려져 있다 [8-10]. 이러한 이유 때문에 키토산은 합판 및 산업용 원자재로부터 발생하는 포름알데하이드를 제거하는데 효과적으로 사용되었다 [11]. 최근에는 키토산을 새집증후군 유발 유해물질 제거용 흡착제로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적인 예로 키토산이 포함된 액상제제를 제조하여 가습기에 첨가한 후, 이를 분무하거나 건축자재에 도포함으로써 실내 공기 또는 건축자재에 함유된 포름알데하이드를 제거하기 위한 방법이 제시되었다 [12-13]. 그러나 키토산 액상제제를 사용할 경우 포름알데하이드 제거 성능이 높지 않고, 키토산 조성물의 점도가 높아 현실적으로 분무기를 이용한 스프레이 도포 방식을 적용하기 어려운 문제점이 있다 [4].

본 연구의 목적은 기존 키토산 액상제제보다 성능이 훨씬 우수하고 건물 벽에 직접적으로 부착 가능한 새집증후군 방지용 키토산 겔 시트를 개발하는 데 있다. 이를 위하여 키토산과 한천을 혼합한 후 고형화시켜 키토산 겔 시트를 제작하고 이의 포름알데하이드 제거 성능을 테스트하였다.

2. MATERIALS AND METHOD

2.1. 키토산 겔 시트 제작 및 포름알데하이드 제거 성능

본 실험에 사용한 한천 분말, 아세트산, 포름알데하이드 (35% 용액), 아세트산 암모늄, 아세틸락톤은 (주) 삼전순약공업 (평택, 한국)에서 구입하였고 키토산 (분자량: 30~60 kDa)은 (주) 바이오폐리텍 (충북, 한국)에서 구입하였다. 모두 시약급으로 정제없이 사용하였다.

증류수 100 g, 한천 2.7 g (2.5%, w/w), 키토산 3.3 g (3%, w/w) 및 아세트산 3.3 g (3%, w/w)을 혼합하여 키토산 겔 용액을 제조하였다. 이를 80°C에서 가열하며 모두 용해시킨 후, 성형틀에 붓고 서서히 식혀서 5 mm 두께의 겔 시트를 제작하였다. 한편, 석고보드 (10 cm × 10 cm, 신진화학 (교재), 서울)에 0.3 g 포름알데하이드 용액을 균일하게 도포하여 새집증후군 유발 벽 (board)을 재연하였다. 포름알데하이드가 도포된 석고보드 표면에 20 mL의 도배풀을 도포한 후, 그 표면

에 벽지를 부착한 대조군 (control)을 제작하였다. 도배풀과 벽지는 시중에서 흔히 구입할 수 있는 것을 사용하였다. 포름알데하이드가 도포된 석고보드 표면에 키토산 겔 시트를 부착하고 20 mL의 도배풀을 도포한 후, 그 표면에 벽지를 부착한 시료 (sample 1)를 제작하였다. 키토산이 포함되지 않은 겔 시트를 부착하는 것을 제외하고는 sample 1과 동일한 방법으로 시료 (sample 3)를 제작하였다. 키토산 겔 시트 대신에 동일량의 키토산 용액을 석고보드 표면에 도포하는 것을 제외하고는 sample 1과 동일한 방법으로 시료 (sample 2)를 제조하였다.

이렇게 제조된 시료들의 포름알데하이드 차폐 성능을 알아보기 위한 실험을 수행하였다. Fig. 2는 시료들의 성능 테스트를 위한 시스템 도면이다. 데시케이터 내부 하단에 130 mL의 증류수가 첨가된 살레 (78.5 m²)가 있다. 대조군 및 제작된 시료를 데시케이터에 넣고, 상온에서 밀봉한 상태로 보관하였다. 포름알데하이드는 석고보드로부터 서서히 탈착되어 데시케이터 공간에 가득 차게 되고 기체 상태의 포름알데하이드가 데시케이터 하단에 놓여있는 증류수로 녹아들게 된다. 기-액 상평형에 의해 기상의 포름알데하이드 농도가 높을수록 증류수의 포름알데하이드 농도도 증가한다. 이러한 원리를 이용하여 포름알데하이드가 도포된 석고보드에서 방출된 포름알데하이드의 농도를 예측하였다. 즉, 포름알데하이드가 도포된 석고보드를 방치한 지 24시간 경과 후 데시케이터 내에 놓인 살레에 포함된 증류수의 포름알데하

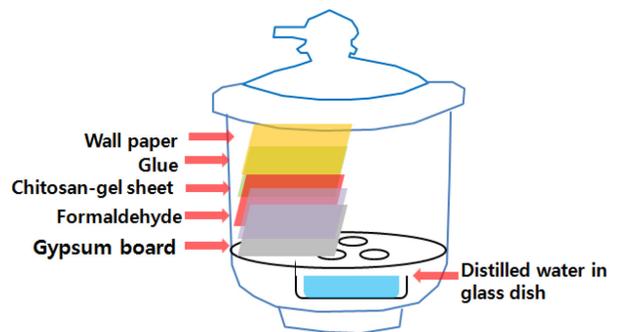


Fig. 2. System diagram for evaluating the performance of chitosan-gel sheet.

이드 농도를 측정하였다.

2.2. 포름 알데하이드 정량 분석

식약청에서 제시한 시험법 [14]을 따라서 포름알데하이드 분석을 실시하였다. 먼저, 포름알데하이드 분석용 시약 (아세트산암모늄-아세틸아세톤 용액)을 제조하였다. 75 g의 아세트산 암모늄을 400 mL의 증류수에 잘 용해시키고 1.5 mL의 아세트산과 1 mL의 아세틸아세톤을 각각 첨가한 후 증류수를 추가로 첨가하여 500 mL 용액을 제조하였다. 이를 이용하여 시료 중의 포름알데하이드 농도를 분석하였다. 실험 후 데시케이터에서 채취한 25 mL 시료를 250 mL 플라스크에 옮겼다. 여기에 아세트산암모늄-아세틸아세톤 용액 25 mL를 첨가한 후 교반하며 항온수조에서 60°C로 10분간 방치하면 용액이 연노란색으로 변한다. UV/Vis 분광광도계 (휴렛패커드, 미국)을 이용하여 420 nm의 파장에서 용액의 흡광도를 측정하여 농도를 결정하였다. 즉, 농도별로 제조된 표준 포름알데하이드를 이용하여 검량선을 작성한 결과 30 mg/L까지 선형성이 있음을 확인하였다. 이러한 검량선을 이용하여 흡광도 데이터를 농도로 환산하였다.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. 키토산 겔 시트 제조를 위한 겔 조성물의 최적화

겔 시트의 핵심성분은 키토산과 한천이므로 이의 농도를 최적화하기 위한 실험을 수행하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 증류수에 3% (w/w) 키토산을 첨가한 경우, 키토산이 전혀 물에 용해되지 않았다. 일반적으로 키토산은 물이나 알코올에는 녹지 않는 반면, 포름산, 젖산, 아스코르브산, 아세트산 등의 유기산 수용액 또는 묽은 염산 수용액에 잘 용해된다 [15]. 특히, 아세트산이 1% 이상 포함된 수용액에서 키토산이 효과적으로 용해되는 것으로 알려져 있다. 따라서 동일 농도의 키토산 (3 wt%)을 농도가 다른 아세트산 수용액 (3%, 5%, 및 10% (w/w))에 첨가하여 아세트산 농도에 따른 키토산의 용해도를 조사하였다. 테스트된 모든 농도의 아세트산 수용액에서 첨가된 키토산이 완전히 용해되는 것을 확인하였다. 한편, 3% (w/w) 아세트산 수용액의 냄새는 심하지 않았으나 5% 아세트산 수용액에서는 심한 냄새를 느낄 수

있었고, 10% 아세트산 수용액은 불쾌감이 유발될 정도로 아세트산 특유의 냄새가 강하였다. 키토산 용해도와 불쾌감을 최소화하는 아세트산 농도를 고려할 때, 3% 아세트산 수용액이 사용하기에 적절한 것으로 판단되었고, 이후 모든 실험에서 이 농도를 사용하였다.

겔 시트 제조에 적합한 한천 농도를 결정하였다. 1, 2, 2.5, 3% (w/w)의 한천을 첨가하고 가열하여 한천 성분을 충분히 용해시킨 후, 상온에 방치하여 고형화 과정을 관찰하였다. 1% 한천용액은 농도가 너무 낮아 고형화물을 얻을 수 없었고 2% 한천용액은 겔의 강도가 낮아 형태를 유지하기가 어려울 뿐만 아니라 다량의 물이 흘러나와 내벽과 외벽 사이에 위치하는 차폐용 겔 시트로 사용될 경우, 수분으로 인하여 벽지가 축축해지는 문제가 발생할 수 있다. 3% 한천 용액으로부터 생성된 겔 고형물은 필요 이상으로 딱딱하므로 유연성 및 탄력성이 떨어져서 쉽게 부서지는 현상이 발견되었다. 이러한 점을 고려하여 겔 시트 제조에 적합한 한천의 농도를 2.5%로 결정하였다. 요약하면, 포름알데하이드 차폐용 겔 시트 제조를 위하여 증류수에 3% 키토산, 3% 아세트산, 및 2.5% (w/w) 한천을 첨가하기로 결정하였다.

3.2. 키토산 겔 시트의 포름알데하이드 차폐 성능 평가

제작된 시료들의 포름알데하이드 차폐 성능 테스트 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 포름알데하이드가 도포된 석고보드 (board)보다 추가적으로 도배판을 도포하고 벽지를 부착한 석고보드(control)에서 방출되는 포름알데하이드 양이 1.6배 높았다. 이는 내벽에 사용되는 건축자재뿐만 아니라 도배판에 포함된 첨가제에서도 유독성의 포름알데하이드가 방출된다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 포름알데하이드가 도배지와 도배판 성분에 포함된다는 기존에 알려진 사실과 일치한다[16].

반면, 키토산이 함유된 겔 시트가 부착된 보드 (sample 1)에서 발생하는 포름알데하이드 양은 대조군 값의 37% 수준으로 낮게 관찰되었다. 이는 키토산 겔 시트가 발생하는 포름알데하이드의 63%를 제거하는 것을 나타낸다. 한편, 기존에 알려진 액상 키토산을 도포한 경우 (sample 2)에 발생하는 포름알데하이드의 32%만 제거되었다. 이는 키토산 겔 시트가 액상 키토산보다 더욱 효과적으로 포름알데하이드를 제거한다는 것을 보여준다. Fig. 1에 나타내었듯이, 반응성 높

Table 1. Effect of composition on physical properties of chitosan-gel sheet

Sample	Composition (wt%)			Physical property		
	Chitosan	Acetic acid	Agar	Chitosan solubility	Smell	Strength
1	3	-	-	insoluble	no	-
2	3	3	-	soluble	not strong	-
3	3	5	-	soluble	strong	-
4	3	10	-	soluble	much stronger	-
5	3	3	1	soluble	not strong	-
6	3	3	2	soluble	not strong	low
7	3	3	2.5	soluble	not strong	high
8	3	3	3	soluble	not strong	high but brittle

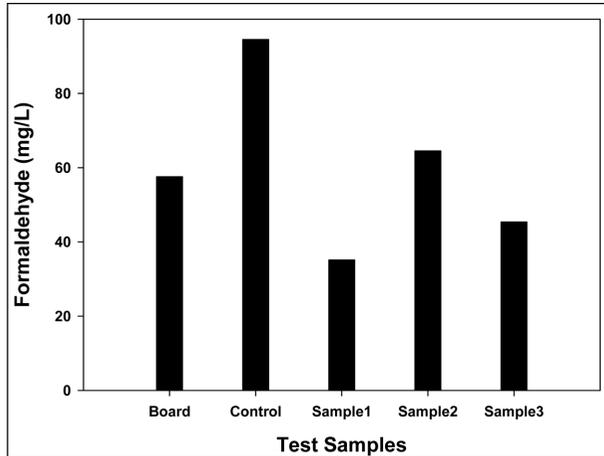


Fig. 3. Removal of formaldehyde by chitosan-gel, liquid solution of chitosan, and agar gel.

은 키토산의 반복단위인 글루코사민의 아미노기가 포름알데하이드와 반응하여 Schiff base (HCN=N-)를 형성하므로써 포름알데하이드가 제거되는 것으로 알려졌다 [11]. 주목할 만한 사실은 키토산이 첨가되지 않은 겔 시트 (sample 3)가 부착된 보드에서도 방출되는 포름알데하이드의 55%가 제거된다는 것이다. 이와 같은 흥미로운 연구결과는 기존에 발표된 적이 없는 새로운 것이다. 한천은 α -(1,3)과 β -(1,4) 당 결합에 β -D 갈락토오스와 3,6-anhydro- α -L 갈락토오스가 교대로 연결된 중합체이다 [17]. 한천용액에 아세트산을 첨가하고 80°C로 가열하는 경우 일부의 한천이 산 가수분해 반응에 의해 올리고당 또는 단당류인 갈락토오스로 가수분해될 수 있다 [18-19]. 산성조건에서 가수분해 당의 아노머 탄소와 수산기 (-OH)가 활성화되어 포름알데하이드와 반응하는 것으로 추론된다. 그러나 구체적인 메카니즘 규명을 위한 추가적인 연구가 필요하다.

결론적으로 본 연구팀이 개발한 키토산 겔 시트는 키토산과 겔이 연합하여 유독성의 포름알데하이드를 제거함으로써 기존의 액상 키토산에 비하여 훨씬 우수한 제거 성능을 나타낸다.

4. CONCLUSION

새집증후군이란 새 건물이나 공장의 건축자재들 속의 유해 물질들이 대기 중으로 확산되어 직접적으로 인체에 피해를 주는 것을 말한다. 대표적인 유해물질이 포름알데하이드이다. 본 연구에서는 키토산과 한천을 혼합하여 고형화시킨 키토산 겔 형태의 시트를 개발하여 이의 포름알데하이드 차폐 성능을 평가하였다. 키토산은 전혀 물에 용해되지 않고 유기산 용액에 잘 용해되므로, 용액 중의 키토산과 아세트산의 농도를 최적화 하였다. 아세트산 특유의 냄새가 없는 농도 (3%)에서 최대 용해 가능한 키토산 농도 (3%)를 결정하였다.

유연성을 유지하며 충분한 강도를 나타낼 수 있도록 한천 농도 (2.5%)를 결정하였다. 포름알데하이드를 도포한 후 추가적으로 도배판을 도포하고 벽지를 부착한 석고보드를 대조군으로 사용하였다. 여기에 키토산이 함유된 겔 시트 부착시 발생하는 포름알데하이드 양이 대조군에 비하여 63% 감소하는 것을 관찰하였다. 반면, 대조군에 액상 키토산 용액을 추가적으로 도포한 경우 발생하는 포름알데하이드 양은 대조군에 비하여 32% 감소하였다. 본 연구팀이 개발한 키토산 겔 시트는 키토산과 겔이 연합하여 유독성의 포름알데하이드를 제거함으로써 기존의 액상 키토산에 비하여 훨씬 우수한 성능을 나타내었다. 또한 벽에 부착이 용이하기 때문에 도포 방식의 액상 키토산 용액의 문제점을 극복할 수 있다.

Acknowledgements

이 논문은 2012년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 (NRF-2012R1A1A2007214)과 2013년 산학협력선도대학사업의 지원을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Gomzi, M. and J. Bobic (2009) Sick building syndrome. *Period. Biol.* 111: 79-84.
- Obee, T. N. and R. Brown (1995) TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1,3-butadiene. *Environ. Sci. Technol.* 29: 1223-1231.
- Ching, H. W., M. Leung, and C. Y. D. Leung (2004). Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy.* 77: 129-135.
- Wada, T., U. Tadashi, and M. Yasuhiro (2005). Chitosan-hybridized acrylic resins prepared in emulsion polymerizations and their application as interior finishing coatings. *JCT Research.* 2: 577-582.
- Lee, C. H. and G. W. Hong (2012) A study on the anion-paint method on sick house syndrome. *Korean J. Order Res. Eng.* 11: 80-86.
- Aguado, S., A. C. Polo, M. P. Bernal, J. Coronas, and J. Santamaria (2004). Removal of pollutants from indoor air using zeolite membranes. *J. Membr. Sci.* 240: 159-166.
- Park, H. W. (2004). Curtain using charcoal. *Korean Patent* 10-2004-0035638.
- Franco, C (1992). Methylated chitosans and their use for the preparation of pharmaceutical compositions. *European Patent* 0249779B1.
- Xue, J., J. Li, M. Wu, W. Wang, and D. Ma (2011). Preparation and characterization of formaldehyde crosslinked chitosan. *Adv. Mater. Res.* 239: 279-282.

10. Dutkiewicz, J. (1983). Some aspects of the reaction between chitosan and formaldehyde. *J. Macromol. Sci-Chem. A.* 20: 877-885.
11. Wada, T. and T. Uragami (2006). Preparation and characterization of hybrid chitosan/acrylic resin emulsions and their films. *Macromol. Mater. Eng.* 291: 809-819.
12. Yu, J. S. (2007). Functional humidifier additives and contaminated aircleaning method using the same. *Korean Patent* 10-2007-0087345.
13. Lee, J. H. (2007). Liquid composition for reducing sick syndrome and its preparation method. *Korean Patent* 10-2007-0083090.
14. Korean Food and Drug Administration (2013). Guideline and test method for sanitary aid. *Korean FDA Announcement* 2013-34.
15. Romanazzi, G., F. M. Gabler, D. Margosan, B. E. Mackey, and J. L. Smilanick (2009). Effect of chitosan dissolved in different acids on its ability to control postharvest gray mold of table grape. *Phytopathology*. 99: 1028-1036.
16. Sakamoto, T., S. Doi, and S. Torii (1999). Effects of formaldehyde, as an indoor air pollutant, on the airway. *Allergol. Int.* 48: 151-160.
17. Lahaye, M. and C. Rochas (1991). Chemical structure and physical properties of agar. *Hydrobiologia*. 221: 137-148.
18. Chirapart, A., M. Ohno, H. Ukeda, and M. Sawamura (1997). Effects of partial acid hydrolysis on physical and chemical properties of agar from a newly reported Japanese agarophyte (*Gracilaria lemaneiformis*). *J. Appl. Physiol.* 9: 73-76.
19. Kazlowski, B., C. L. Pan, and Y. T. Ko (2008). Separation and quantification of neoagar- and agaro-oligosaccharide products generated from agarose digestion by β -agarase and HCl in liquid chromatography systems. *Carbohydr. Res.* 343: 2443-2450.