

이온화모려칼슘분말을 이용한 항균 코팅 소재의 개발

채상열*, 김정란, 문원주
(주)엔지텍
(schae@ngetech.com*)

Development of Anti-bacterial coating materials using the ionized oyster shell powder

Sang Youl Chae*, Jung Ran Kim, Won Ju Lee
NGETech Co. Ltd.,
(schae@ngetech.com*)

서론

우리나라 남해안 청정 해역을 중심으로 한 굴양식 산업은 경제적인 면에서 높게 평가되지만 굴 생산에서 부수적으로 발생하는 굴폐각(Oyster shell)은 폐기물 발생이라는 점에서 많은 문제점을 야기해왔다. 국내 굴 생산의 부산물인 굴폐각은 연간 약 28만 톤이 발생하는 것으로 보고되고 있으며, 이중 약 13만 톤을 재활용하고 나머지 15만 톤은 매립 및 방치되는 것으로 확인되었다. 따라서 연간 약 15만 톤의 굴폐각이 계속 누적되고 있는 실정이다.

굴폐각은 자연계에서 생성된 탄산칼슘(CaCO_3)이 주성분이고 그 외의 여러 가지 유효 성분으로 구성된 물질로서 한방과 양방에서 다양하게 활용되고 있다. 또한 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸인 다공질체 구조를 가짐으로서 비표면적이 커서 오염물질의 흡착 효율이 높을 것으로 기대된다.

본 개발에서는 남해안 청정지역의 폐각을 $1,300\text{ }^\circ\text{C} \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 고온에서 소성하여 만들어진 고순도 산화칼슘(CaO) 분말을 이용하여 항균 코팅 소재로서의 활용 가능성을 확인하기 위해 액상 항균 코팅제와 고상 항균 첨가제로 제조하고 이를 다양한 공기 정화용 필터 소재에 적용하여 대장균(*Escherichia coli*, ATCC 25922), 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538)에 대한 항균 시험(ASTM E 2149)을 실시하였고 그 결과 항균력 99.9%로 나타남을 확인하였다.

이론

굴폐각의 주성분은 CaCO_3 (약 90%)이고 그 외 단백질 성분과 소량의 금속산화물이 소량 함유되어 있다. X선 형광분광분석(XRF: X-ray Fluorescence) 시험을 통한 성분 분석 결과를 아래 표에 나타내었다.

구분	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	L.I.*	Total
Oyster Shell	0.62	0.01	0.32	0.78	52.94	0.93	0.03	0.17	44.02	99.81

L.I.* : Loss of ignition

표 1. 굴폐각 분말의 XRF 분석 결과

표 1에 따르면 각 구성 성분의 중량비를 항목별로 알 수 있다. 표에 제시된 바와 같이 가열로 인한 CO₂와 유기물 손실을 고려하여 탄산칼슘(CaCO₃)의 이론적 중량비를 아래 식을 통하여 예측하였다.

$$\begin{aligned} \text{탄산칼슘 중량비(\%)} &= \frac{\text{CaCO}_3 \text{ 분자중량}}{\text{CaO 분자중량}} \times \text{CaO 중량비(\%)} \\ &= \frac{100}{56} \times 52.94 = 94.54\% \end{aligned}$$

실험

1. 모려칼슘 항균 코팅 소재 제조

항균성이 향상된 코팅 소재로 사용하기 위한 모려 분말(에코윈)의 주성분인 탄산칼슘(CaCO₃)는 일반적으로 물에 대해서 불용성을 나타낸다. 고효율 항균성을 확보하기 위해 칼슘 이온(Ca ion)의 농도를 분석하고 용해성 향상을 위한 실험을 실시하였다. 교반 방법 변화와 산 첨가를 통한 다양한 pH에서의 칼슘 이온의 농도를 유도결합플라즈마(ICP: Inductively coupled plasma, 울산대 공동기기센터) 분석을 통하여 확인하였다.

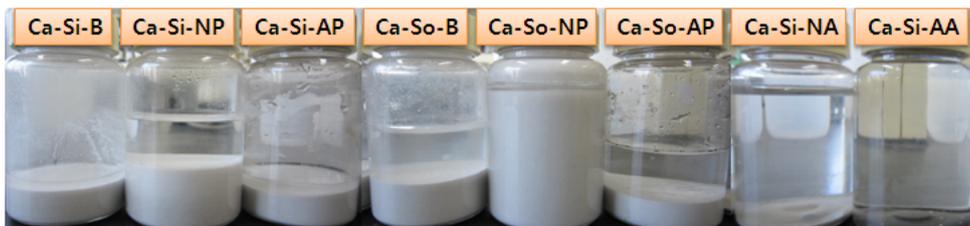


그림 1. 다양한 조건에서의 O제 용해 특성

2. 교반 방식에 따른 칼슘 이온의 농도 변화 측정

본 실험에서 사용한 교반방식은 자석교반기(Magnetic stirrer)와 초음파분산기(Sonic homogenizer)이다. 자석교반기의 경우 20℃ 상온 조건에서 60분간 교반 후 샘플병에 옮겨 담은 후 24시간 방치하여 침전물과 상등액을 분리하였다. 초음파분산기의 경우 펄스 강도를 40%로 설정하여 60분 교반하였고 샘플병에 옮겨 담은 후 24시간 방치하여 침전물과 상등액을 분리하였다. 칼슘 이온의 농도는 유도결합플라즈마를 통해 분석하였다.

3. pH에 따른 칼슘 이온의 농도 변화 측정

모려분말의 용해도는 산성 조건에서 크게 증가하므로 본 실험에서는 인산(H₃PO₄, 85%, Sigma-Aldrich) 및 초산(CH₃COOH, 99.7%, Sigma-Aldrich) 첨가를 통하여 pH에 따른 칼슘 이온의 농도 변화를 분석하였다.

결과 및 토론

1. 교반 방식에 따른 칼슘 이온의 농도 변화

본 실험에서 사용한 교반 방식은 자석교반기(Magnetic stirrer)와 초음파 분산기(Sonic homogenizer)로 유도결합플라즈마를 통해 분석된 칼슘 이온의 농도를 표 2에 나타내었다. 교반 방식에 따른 농도변화는 776 ppm과 788 ppm으로 나타났으며 오차 범위 내의 결과를 보였다. 고가의 초음파 분산기를 사용하지 않더라도 일반적인 교반 방법으로도 충분한 칼슘 이온의 용해성을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

샘플명	Ca-Si-B	Ca-So-B
모려분말 첨가량(g)	20	20
증류수 첨가량(g)	80	80
교반방식	자석교반기	초음파분산기
pH	13.4	13.4
Ca ion 농도(ppm)	776	788

표 2. 교반 방식에 따른 칼슘 이온의 농도 변화

2. pH에 따른 칼슘 이온의 농도 변화

pH = 7 중성 조건을 만들기 위해 인산 및 초산을 전체 중량비 기준 10 wt% 첨가하였고 이때 pH = 7.2(인산), pH = 7.3(초산)를 나타내었다. 인산 첨가를 통한 중성 조건에서는 불용성 인산칼슘염(CaPO_4)을 형성하여 용해도가 급격히 낮아짐으로 인해 침전물의 양이 크게 증가함을 확인하였고 초산 첨가를 통한 중성 조건에서는 가용성 초산칼슘(CH_3COOCa)을 형성하여 용해도가 급격히 상승하여 침전물의 양이 매우 적음을 확인하였다.

샘플명	Ca-Si-NP	Ca-Si-NA
모려분말 첨가량(g)	20	20
증류수 첨가량(g)	70	70
교반방식	자석교반기	자석교반기
산 종류 및 첨가량	인산 10 g	초산 10 g
pH	7.2	7.3
Ca ion 농도(ppm)	0.65	1158

표 3. 중성 조건에서의 칼슘이온 농도

pH = 3.0 이하의 산성 조건을 만들기 위해 인산 및 초산을 전체 중량비 기준 20 wt% 첨가하였고 이 때 pH = 2.41(인산), pH = 2.4(초산)를 나타내었다. 인산 첨가를 통한 산성 조건에서는 불용성염인 인산칼슘염의 용해도가 증가하여 침전물의 양이 다시 감소함을 확인하였고 초산 첨가를 통한 산성 조건에서는 가용성 초산칼슘의 형성으로 인하여 중성 조건과 큰 변화는 나타내지 않음을 확인하였다. 따라서 초산 첨가 산성조건 용액의 칼슘 이온의 농도는 중성조건과 유사할 것으로 판단하여 ICP 분석을 시행하지 않았다.

샘플명	Ca-Si-AP	Ca-Si-AA
모려분말 첨가량(g)	20	20
증류수 첨가량(g)	60	60
교반방식	자석교반기	자석교반기
산 종류 및 첨가량	인산 20 g	초산 20 g
pH	2.41	2.40
Ca ion 농도(ppm)	1319	N/A

표 4. 산성 조건에서의 칼슘이온 농도

3. 모려칼슘 용액을 이용한 항균 스펀지 제조

모려칼슘 용액을 이용한 항균 스펀지 제조에는 산이 첨가되지 않은 염기성 용액 Ca-Si-B와 인산 첨가를 통한 칼슘 이온의 농도가 가장 높은 Ca-Si-AP 두 용액을 이용하였다. 초산을 이용한 칼슘 이온 용액은 특유의 강한 냄새로 인해 필터로 사용이 불가 하였다. 각 용액은 칼슘 이온 농도를 기준으로 750 ppm과 350 ppm으로 증류수를 이용하여 희석하여 사용하였으며 용액이 스펀지에 잘 스며들 수 있도록 적심제(wetting agent)로 TEGO사의 WET260을 1.0 wt% 첨가하였다. 항균 코팅은 스펀지 무게대비 100%의 건조전 픽업률(pick-up ratio)를 가지도록 코팅하였고 60 °C 오븐에서 10분간 건조하여 항균 스펀지를 제조하였다. 그림 2과 표 5에 제조된 항균 스펀지의 모습과 제원을 나타내었다. 항균 실험은 부경대 미생물연구실에서 수행하였고 그 결과를 표 5에 나타내었다.

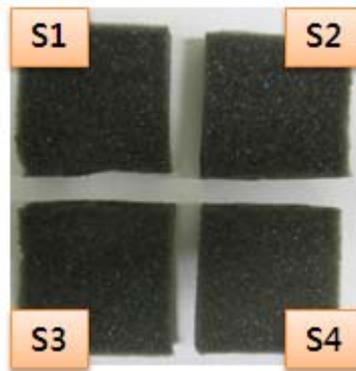


그림 2. 모려칼슘 용액이 코팅된 항균 스펀지 샘플

샘플명	코팅액	Ca ion 농도 (ppm)	pH	항균시험결과 (ASTM E2149)
S1	Ca-Si-B	750	13.4	ND
S2		350	13.0	ND
S3	Ca-Si-AP	750	2.4	ND
S4		350	2.7	ND

표 5. 모려칼슘 용액이 코팅된 항균 스펀지 샘플 제원 및 항균 실험 결과

참고문헌

1. 에코원 홈페이지