

## Phthalate계 환경호르몬 제거를 위한 *Lactococcus lactis*를 함유한 Chitosan Nanoparticles의 제조

윤희수 · 강익중<sup>†</sup>

가천대학교 화학생명공학과

461-701 경기도 성남시 수정구 복정동 산 65

(2020년 8월 14일 접수, 2020년 11월 5일 수정본 접수, 2020년 11월 6일 채택)

### Fabrication of Chitosan Nanoparticles with *Lactococcus lactis* for the Removal of Phthalate Endocrine Hormone

Hee-Soo Yoon and Ik-Joong Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical & Bio Engineering, Gachon University, Gyunggi-do 461-701, Korea

(Received 14 August 2020; Received in revised from 5 November 2020; Accepted 6 November 2020)

#### 요 약

본 연구에서는 Chitosan nanoparticles (CNPs) 와 *Lactococcus lactis* (*L. lac.*) 를 흡착제로 사용하여 phthalates의 흡착 실험을 진행하였다. CNPs는 Tripolyphosphate (TPP)와 가교 결합을 통하여 제조되었으며, 제조과정 중에 *L. lac.*의 도입을 통하여 *L. lac.*-CNPs를 제조하였다. 모든 흡착제는 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)을 사용하여 특성을 측정하여 다양한 작용기의 존재를 확인하였다. Adsorption isotherm 과 adsorption kinetic 을 통하여 CNPs, *L. lac.* 및 *L. lac.*-CNPs 의 흡착 거동 및 메커니즘을 확인하였다. 모든 입자에 대하여 DBP 및 DEP 의 흡착 거동은 Langmuir adsorption isotherm model 보다는 Freundlich adsorption isotherm model 에 적합하였으며, 이는 입자의 표면이 이질적 (heterogeneous) 라는 것을 의미한다. 흡착 메커니즘은 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model 보다는 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model 에 적합하였으며, 이는 DBP 및 DEP 의 흡착이 입자 표면의 다양한 작용기들에 의하여 물리적 흡착보다는 정전기적 인력과 수소 결합 등에 의한 화학적 흡착이 지배적임을 나타낸다. 최종적으로, 쉽고 빠른 방법으로 CNPs 및 *L. lac.*-CNPs 의 제조가 가능하며, 유기성 오염 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 저비용의 흡착제로서 사용할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract** – Chitosan nanoparticles (CNPs) and *Lactococcus lactis* (*L. lac.*) were used as adsorbents to evaluate the adsorption performance of endocrine hormones, which are phthalates, in the healthy food packages. CNPs were produced through the cross bond with tripolyphosphate (TPP), and *L. lac.*-CNPs were prepared through the introduction of *L. lac.* during the preparation. The various functional groups of all adsorbents were identified using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Adsorption isotherm and adsorption kinetic confirmed the adsorption behavior and mechanism of CNPs, *L. lac.* and *L. lac.*-CNPs. The adsorption behavior of DBP and DEP for all particles was more suitable for the Freundlich adsorption isotherm model than for the Langmuir adsorption isotherm model, which means that the surface of the particles is heterogeneous. The adsorption mechanism was more suitable for the Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model than for the Pseudo-1<sup>st</sup>-order model. This means that due to the presence of various functional groups on the particle surface, the adsorption of DBP and DEP is dominated by chemical adsorption such as electrostatic attraction and hydrogen bonding rather than physical adsorption. Finally, it was confirmed that the preparation of CNPs and *L. lac.*-CNPs can be performed easily and quickly, and it could be used as a cheaper adsorbent that can effectively remove phthalates.

Key words: Endocrine hormone, Phthalate, Chitosan nanoparticles, *Lactococcus lactis*

#### 1. 서 론

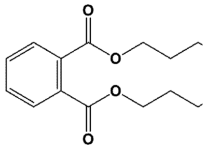
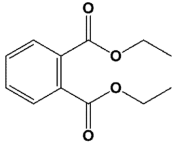
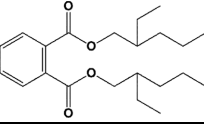
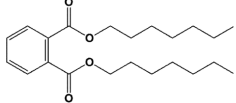
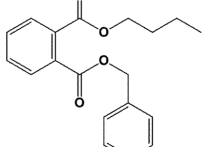
플라스틱의 제조 공정에서 반드시 함유되는 물질인 가소제는 유연성과 내구성 등 플라스틱의 가소성을 높이기 위하여 오랫동안 사용되어 왔다. Phthalates 는 가장 일반적으로 사용되는 가소제로, 가

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ijkang@gachon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Table 1. Common phthalates and their uses in industries

Phthalate		Full name	Molecular weight (g/mol)	Products
DBP		dibutyl phthalate	278.4 (LMW)	Latex adhesives, cosmetic inks, dyes, food wrapping materials, pharmaceutical coating
DEP		diethyl phthalate	222.2 (LMW)	Toothbrushes, auto-mobile parts, tools, toys and food packaging
DEHP		di(2-ethyl hexyl) phthalate	390.6 (HMW)	Dolls, shoes, medical devices (plastic tubing and intravenous storage bags), floor tiles
DINP		di-isononyl phthalate	418.6 (HMW)	Balls, spoons, toys, gloves, straws, rubber, inks, clothes, food and food-related uses
BBP		benzyl butyl phthalate	312.4 (LMW)	Car care products, food wrapping material, sealants

장 많이 사용되는 phthalate로는 Dibutyl phthalate (DBP), Diethyl phthalate (DEP) 등이 있다[1]. 매년 전 세계적으로 약 810만 톤의 가소제가 생산되고 있으며, Table 1에서는 실제 사용되고 있는 phthalates를 나타내었다. Phthalates는 플라스틱 matrix에 공유결합되지 않기 때문에 결합력이 약하여 생산 과정이나 실제 사용하는 플라스틱 등에서 환경 또는 사람에게 쉽게 노출될 수 있다[2,3].

Phthalates의 기본 구조는 두 개의 곁 사슬을 가지는 benzene dicarboxylic acid 로, 곁 사슬은 alkyl, benzyl, cycloalkyl, phenyl 또는 alkoxy 등의 작용기로 이루어져 있다. Phthalates의 정의 및 특성은 두 개의 곁 사슬의 구조 및 길이에 의해 정해지며 고분자량 (High molecular weight, HMW)과 저 분자량 (Low molecular weight, LMW)으로 분류된다. 고 분자량 phthalates의 독성, 내분비 교란 및 발암성 등은 크게 발견되지 않았지만, 쥐의 간에 유해한 영향을 미쳤다는 연구 결과도 있기 때문에 사용에 주의를 해야한다. 저 분자량 phthalates는 생식 건강에 해를 끼치는 등 내분비 교란 물질로서 European Union's REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)에서 위험한 물질로 분류하고 있다[4-8].

현재 phthalates의 제거를 위한 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 흡착을 이용한 제거는 가장 손쉽고 값싼 방법으로 촉망받고 있다. 흡착이라는 단어는 1881년 독일의 물리학자인 Hiinrich Kayser가 처음 사용하였다[9]. 흡착이란 유체(액체, 기체)가 고체와 접하거나 유체와 유체가 접할 때, 두 상의 경계면에 특정 성분이 농축되는 현상을 말한다. 경계면을 지나 다른 상으로 용해되거나 침투하는 흡수와는 다르며, 흡착제 표면에 흡착물의 막을 형성하는 공정이다.

주로 쓰이는 흡착제로는 활성탄, zeolite, 실리카겔 등이 있다. 그 중 활성탄은 유기 물질과 비극성 흡착물의 흡착에 주로 사용되며, 표면 작용기 및 기공 크기 등의 물리적 특성을 조절할 수 있기 때문에

가장 널리 사용되고 있는 흡착제이다. 활성탄의 흡착 능력이 뛰어나지만, 비용이 비싸서 광범위한 사용에는 제한적이다[10].

경제적인 흡착제에 대한 필요성이 증가함에 따라 biomass를 사용한 흡착제 연구가 활발히 진행되고 있다. Biomass로써 사용 가능한 물질로는 chitin, chitosan, cellulose 등이 있으며, 풍부한 생물 자원으로서 쉽게 저렴하게 구할 수 있다. 또한 다양한 표면 작용기를 가지고 있어 흡착제로서 사용 가능성이 크다[11-13].

폐수 등의 생물학적 처리에도 사용되는 미생물 또한 세포벽의 다양한 작용기로 존재로 생흡착이 가능한 물질이다. 세포벽의 작용기는 carboxyl, phosphate, amine, sulfonate 그리고 hydroxyl 등이 있다 [14]. 미생물 생흡착은 빠른 정상상태 도달 및 낮은 공정 비용 등의 장점이 있다. 하지만 밀도가 낮고 강도가 약하기 때문에 공정 과정에서 발생할 수 있는 입자의 팽윤, 재생 및 재사용이 불가능하다는 문제점이 있다. 여러 연구를 통하여 고분자를 사용한 미생물의 캡슐화 또는 고정화 기술이 미생물 생흡착의 단점을 보완 가능하다고 밝혀졌다 [15-17]. 또한 고분자의 사용으로 인하여 입자의 크기 제어가 가능하고, 기계적 강도를 높여주기도 한다[18].

본 연구에서는 Chitosan nanoparticles (CNPs), *Lactococcus lactis* (*L. lac*)를 phthalates를 제거하는 흡착제로서 사용하였다. 여기서 CNPs는 ionic cross-linking method를 통하여 쉽고 빠르게 제조할 수 있으며, 가공 과정에서 *L. lac*를 첨가해주면 *L. lac* 표면에 CNPs가 넓게 도포된 *L. lac*-CNPs를 제조할 수 있다. CNPs, *L. lac*, *L. lac*-CNPs를 사용하여 2가지의 phthalate (Dibutyl phthalate (DBP), Diethyl phthalate (DEP))의 제거 효율을 측정하였다. 더 나아가 흡착제의 농도, phthalates의 농도 및 접촉 시간이 제거 효율에 미치는 영향을 확인하고 흡착 거동과 메커니즘을 확인하기 위하여, 등은 흡착선(Langmuir & Freundlich adsorption isotherm model)

및 흡착 동역학(Pseudo 1<sup>st</sup> & 2<sup>nd</sup> - order model)을 사용하였다. 흡착을 이용한 DBP 및 DEP 제거는 Freundlich adsorption isotherm model 과 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model 이 적합함을 확인하였고, 이는 DBP 및 DEP 흡착이 정전기적 인력, 수소 결합 및 아마이드 결합을 기초로 하는 화학적 흡착으로 제어되는 것을 의미한다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 장치

본 실험에서 사용된 Sodium Tripolyphosphate, Sodium chloride 는 Sigma-aldrich (USA)에서 구입하였고, HPLC Water, 99.9% Ethyl alcohol, Difco™ Lactobacilli MRS Broth는 Duksan(Korea)에서 구입하였고, Glacial acetic acid 는 Daejung(Korea)의 제품을 사용하였다. 플라스틱 환경 호르몬인 Di-butyl phthalate (DBP), Di-ethyl phthalate (DEP)는 Duksan (Korea)에서 구입하였다. 플라스틱 환경 호르몬의 분자 구조와 주요 특성 및 Stock solution 제조 과정을 Table 2에 나타내었다.

실험 간 변화되는 pH를 측정하기 위하여 pH meter (Thermo, USA), 제조된 입자의 크기를 측정하기 위하여 Dynamic Light Scattering (BI-9000AT, Brookhaven, USA), 모양 및 구조 분석을 위하여 Scanning Electron Microscope (S-4700, Hitachi's, Japan)를 사용하였다. 작용기 분석을 위하여 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Vertex70, Bruker, German)을 사용하였다. Phthalates의 제거 정도를 측정하기 위하여 Gas chromatography (YL6500 GC, Youngin, Korea)를 사용하였다.

### 2-2. 실험방법

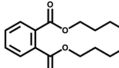
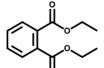
#### 2-2-1. Chitosan nanoparticles (CNPs)의 제조

양이 다른 Chitosan powder (1, 2, 3, 4, 5 g/L)를 60 °C에서 1 시간 동안 Acetic acid 50 µl, HPLC water 20 ml를 넣고 완전히 녹여 주었다. Chitosan solution 의 온도를 상온으로 낮춰 준 후, 일정하게 교반을 해주며 10 ml의 0.1 (w/v)% TPP solution을 뷰렛을 사용하여 천천히 한 방울씩 첨가하였다. 1 시간 동안 반응을 시켜준 후, 5500 rpm, 20 °C에서 20 분 동안 원심 분리를 한 뒤, HPLC water 20 ml에 고르게 재분산하였다. 이와 같은 조건에서 유백색의 현탁액이 생성되며 이는 Chitosan nanoparticles (CNPs) 가 제조되었음을 나타낸다. 동일 조건 하에서 5 g/L 보다 높은 농도의 Chitosan을 사용하여 CNPs를 제조 시, Chitosan이 완전히 증류수에 녹지 않아 진행하지 않았다[19].

#### 2-2-1. *Lactococcus lactis* (*L. lac.*)용액의 제조

MRS broth 55 g/L를 DI water에 녹여준 후, Autoclave를 사용하

**Table 2. Structure of DBP and DEP and methods of preparing stock solutions**

Phthalates	DBP	DEP
Molecular structure		
Molecular formula	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
Density (g/ml)	1.05	1.12
Assay (GC) (%)	above 99.0	above 99.0
Boiling temp. (°C)	340	295

여 121 °C에서 15 분간 멸균하였다. 200 ml MRS 배지에 *L. lac.* 배양액 1 ml 를 접종하여 호기성 조건에서 37 °C, 12 시간 동안 배양하였다. 배양된 균은 8000 rpm, 4 °C에서 10분 동안 원심 분리하여 0.9%의 멸균된 saline solution으로 2회 세척하고, 캡슐화 공정을 위하여 멸균된 saline solution에 분산(0.1 g/ml) 시켜 보관하였다[20].

#### 2-2-3. *Lactococcus lactis*-chitosan nanoparticles (*L. lac.*-CNPs)의 제조

서로다른 농도의 Chitosan powder (1, 2, 3, 4, 5 g/L)를 60 °C에서 1 시간 동안 Acetic acid 50 µl, HPLC water 19 ml를 넣고 완전히 녹여주었다. Chitosan solution의 온도를 상온으로 낮춰 준 후, 1 ml의 *L. lac.*-saline solution (0.1 g/ml) 을 일정하게 교반하며 섞어주었다. 1 시간 동안 교반 후, 일정하게 교반을 해주며 10 ml의 0.1 (w/v)% TPP 용액을 뷰렛을 사용하여 천천히 한방울씩 첨가하였다. 1 시간 동안 반응을 시켜준 후, 5500 rpm, 20 °C에서 20 분 동안 원심 분리를 한 뒤, HPLC water 20 ml에 고르게 재분산하였다. 그 결과, CNPs 보다 약간 더 흰색의 *Lactococcus lactis*-chitosan nanoparticles (*L. lac.*-CNPs) 현탁액이 생성되는 것을 확인할 수 있다[20,21].

#### 2-2-4. 환경호르몬 Phthalates의 제거실험

CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs의 phthalates의 제거 효율을 확인하기 위하여 2 가지의 상이한 phthalates 로 DBP, DEP 를 사용하였다. 제거 실험은 batch mode에서 반응 속도(450 rpm), 반응 온도(room temperature), 반응 부피(10 ml), 흡착제의 농도(2~50 g/L), 오염 물질의 농도(5~5000 ppm), 반응 시간(0~48 hr)의 조건으로 진행하였다.

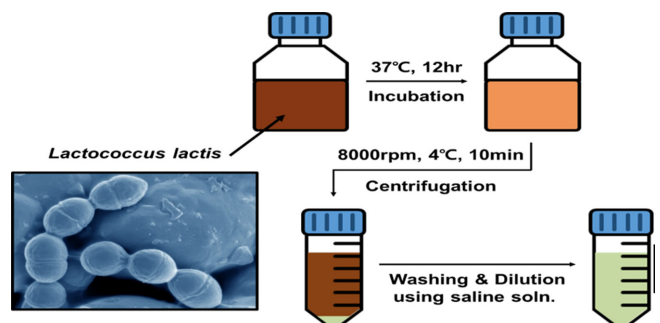
이전 과정에서 준비한 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs와 phthalates를 반응한 뒤, 450 nm syringe filter를 사용하여 오염 물질의 흡착이 완료된 입자를 걸러주어 GC-FID를 사용하여 흡착 전후의 차이를 측정하였다.

흡착제의 흡착능(adsorption capacity)과 제거효율(Removal efficiency)은 흡착제의 능력을 판단하는 중요한 척도이다. 다음은 흡착능과 제거효율을 구하는 식을 나타낸 것이다:

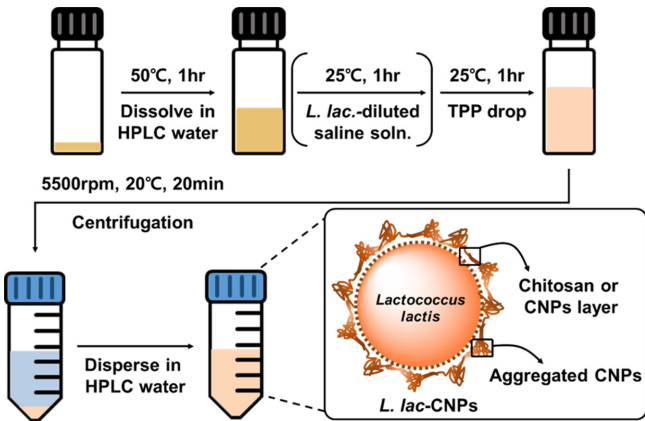
$$Q = (C_i - C_f) \times \frac{V}{m}$$

$$q = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

여기서,  $Q$  (mg/L)는 흡착능으로 흡착제의 단위 중량 당 흡착된 흡착물질의 양,  $q$  (%)는 제거 효율로 흡착제에 흡착된 흡착물질의 농도와 흡착전 흡착물질의 초기 농도의 비를 백분율로 나타낸 것이다.



**Scheme 1. Preparation of *Lactococcus lactis*.**



Scheme 2. Synthetic procedures of CNPs and *L. lac.*-CNPs.

$C_i$  (mg/L)는 흡착 전 흡착물질의 초기 농도,  $C_f$  (mg/L)는 흡착제에 흡착된 흡착물질의 농도,  $V$  (L)는 흡착제와 흡착물질의 반응 부피,  $m$  (g)은 흡착제의 양을 의미한다[22].

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Chitosan의 농도가 나노 입자 크기에 미치는 영향에 대하여 DLS로 측정하여 나타낸 것으로 1, 2, 3, 4, 5 g/L Chitosan과 0.1 wt% TPP가 사용되었다.

일정한 부피의 TPP를 사용하였을 때, Chitosan의 농도에 따라 CNPs는  $365.3 \pm 3.254$  nm 부터  $914.2 \pm 2.987$  nm, *L. lac.*-CNPs는  $544.6 \pm 5.576$  nm 부터  $1617.1 \pm 7.570$  nm의 입자가 형성된 것을 확인하였다. 따라서 Chitosan의 농도가 입자의 크기에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한 같은 농도의 Chitosan을 사용하여 나노 입자를 제조하였을 때, CNPs에 비하여 *L. lac.*-CNPs의 입자가 더욱 크게 형성된 것으로 보아 로딩된 *L. lac.*에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs의 모양과 크기를 SEM image 나타낸 것이다. 5 g/L의 chitosan을 사용하여 제조한 CNPs는 약 400 nm의 찌그러진 구형으로 형성된 것을 알 수 있다. *L. lac.*는 약 500 nm의 구형의 쌍, 짧은 단편의 사슬이 모여있는 상태로 존재하며,

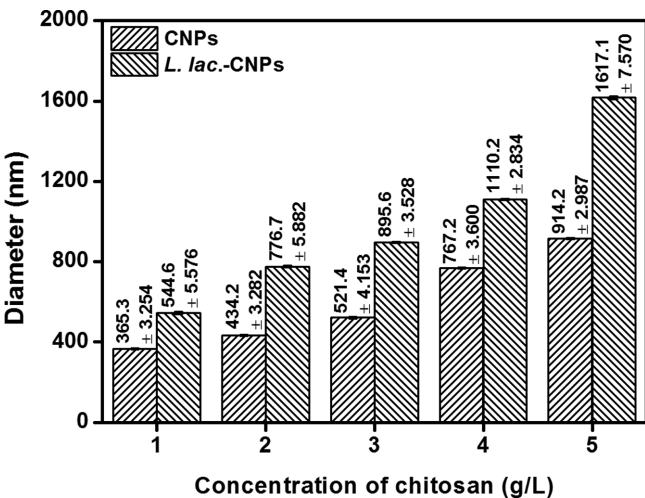


Fig. 1. Diameter distribution of CNPs and *L. lac.*-CNPs with different concentration of TPP.

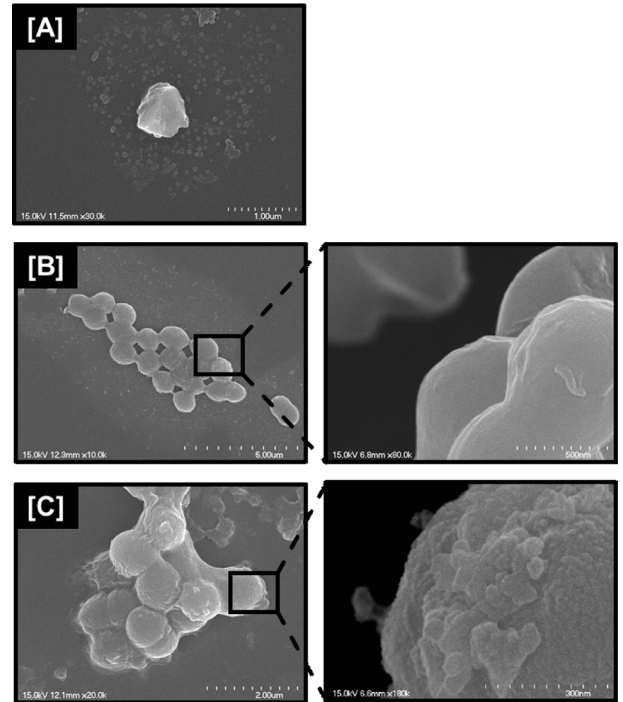


Fig. 2. SEM images of CNPs, *L. lac.* and *L. lac.*-CNPs.

세포는 매끈한 표면으로 이루어진 것을 확인하였다. *L. lac.*-CNPs는 약 1000 nm의 대부분의 입자가 *L. lac.*와 동일하게 구형의 쌍 혹은 짧은 단편의 사슬이 모인 무리 형태로 존재하였다. *L. lac.*-CNPs 표면은 *L. lac.*에 chitosan 층이 형성되었고, 일부 표면에는 CNPs가 부분적으로 묻혀진 형태로 존재하는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs의 작용기를 IR spectroscope를 통하여 측정한 결과이다.

CNPs 그래프에서는 chitosan의 특성 피크인  $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  (-OH,  $\text{NH}_2$  stretch (overlap)),  $1537\text{ cm}^{-1}$ 와  $1376\text{ cm}^{-1}$  (N-H stretch),  $2890\text{ cm}^{-1}$

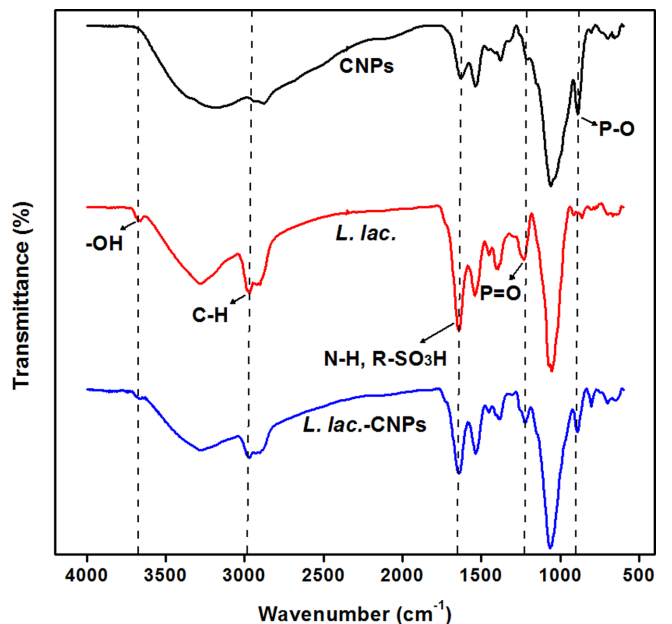


Fig. 3. FTIR spectra of CNPs, *L. lac.* and *L. lac.*-CNPs.

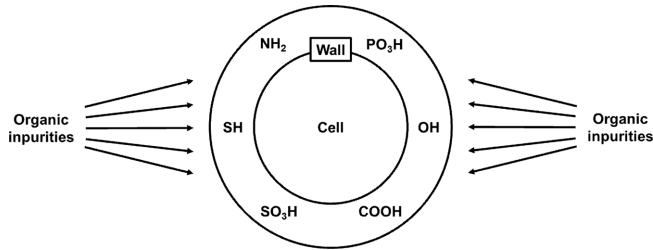


Fig. 4. Functional groups on the cell wall of micro-organism.

(C-H stretch),  $1058\text{ cm}^{-1}$  (C-O stretch)가 나타났다. 그리고 TPP의 특성 피크인  $887\text{ cm}^{-1}$  (P-O stretch)이 나타난 것으로 보아 chitosan과 TPP의 ionic cross-linking gelation에 의한 CNPs가 잘 합성된 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 미생물과 같은 세포의 표면 작용기를 나타낸 것이다. *L. lac.*는 CNPs와 비슷한 작용기를 가지며 FTIR 그래프 또한 비슷한 피크를 보이는 것을 확인하였다[23]. *L. lac.* 그래프에서  $3673\text{ cm}^{-1}$  (-OH stretch),  $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$  (-OH,  $\text{NH}_2$  stretch (overlap)),  $2972\text{ cm}^{-1}$  (C-H stretch),  $1643\text{ cm}^{-1}$  (N-H, R- $\text{SO}_3\text{H}$  stretch(overlap)),  $1230\text{ cm}^{-1}$  (C-O stretch)에서 특징적인 피크를 나타낸다.

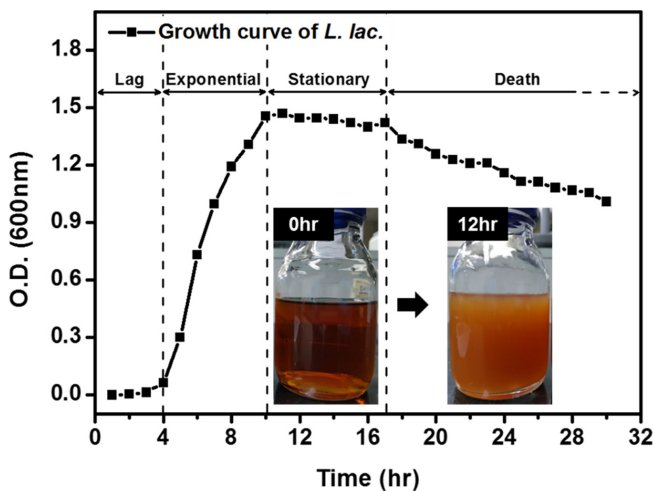


Fig. 5. Growth curve of *L. lac.*

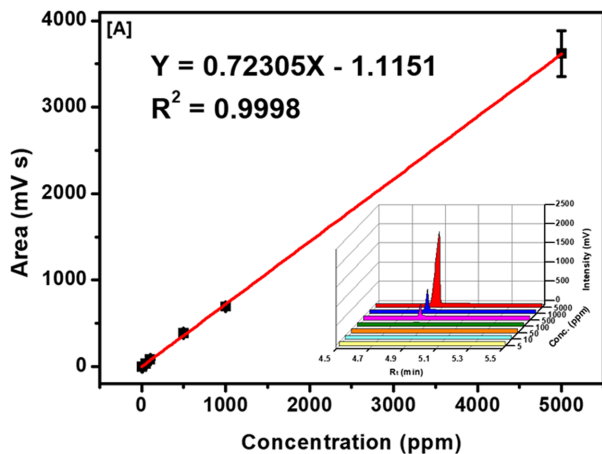
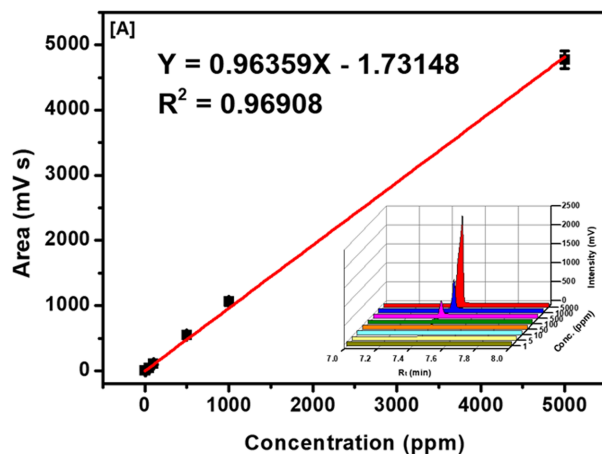


Fig. 6. Standard curve of [A] DBP area at 7.43 min and [B] DEP area at 4.85 min.

Table 3. Analytical conditions

Model	YL6500 GC
Column	Agilent HP-1, 30 m, 0.25 mm, 0.25 $\mu\text{m}$
Column temp.	DBP : $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) - $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ - $300\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) DEP : $100\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min) - $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ - $250\text{ }^\circ\text{C}$ (1 min)
Injection temp	$250\text{ }^\circ\text{C}$
Injection method	split 1 : 20
Injection volume	$1\text{ }\mu\text{l}$
Carrier gas	He (20 ml/min)
Detector	FID
Detector temp.	$280\text{ }^\circ\text{C}$

*L. lac.*-CNPs 그래프에서는 CNPs의 특성 피크와 *L. lac.*의 특성 피크가 함께 측정된 것으로 보아 CNPs와 *L. lac.*의 결합이 잘 이루어진 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 *L. lac.*를 호기성 조건,  $37\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 배양을 하며 일정 시간마다 배양액을 채취하여 흡광도를 측정하고,  $600\text{ nm}$  파장에서 광학밀도(Optical density, O.D.)의 변화를 그린 것이다. *L. lac.*와 같은 미생물은 일반적으로  $595\text{ nm}$  또는  $600\text{ nm}$ 에서 최대 흡광도를 나타내기 때문에 이번 연구에서도 일정 시간마다  $600\text{ nm}$ 에서의 흡광도 변화량을 사용하여 *L. lac.*의 성장 곡선을 나타내었다. 0~4 hr은 흡광도의 변화가 거의 없는 lag phase, 4~10 hr은 흡광도가 급격하게 증가하는 exponential phase, 10~17 hr은 흡광도의 변화가 거의 없는 stationary phase, 그리고 17 hr 이후부터는 흡광도의 감소가 일어나는 death phase를 확인하였다.

Table 3은 Dibutyl phthalate (DBP) 및 Diethyl phthalate (DEP)의 측정을 위하여 설정한 GC-FID 설정 값을 나타낸 표이다. DBP와 DEP가 GC-FID를 통하여 검출되는 시간은 각각 다르며, 측정의 편의성을 위하여 조건을 달리하였다.

Fig. 6은 DBP와 DEP의 농도에 따른 GC-FID analysis의 면적 변화량을 나타낸 것이다.

모든 DBP 및 DEP solution의 농도는 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 5000 ppm으로 준비하였다. DBP는 7.43 min에서 검출 피크가 관찰되었으며  $Y = 0.96359X - 1.73148$  ( $R^2 = 0.96908$ )의 검량선을 얻었다. DEP는 4.85 min에서 검출 피크가 관찰되었으며  $Y = 0.72305X - 1.1151$  ( $R^2 = 0.9998$ )의 검량선을 얻었다.

Fig. 7은 DBP 및 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs를 사용한 DBP의

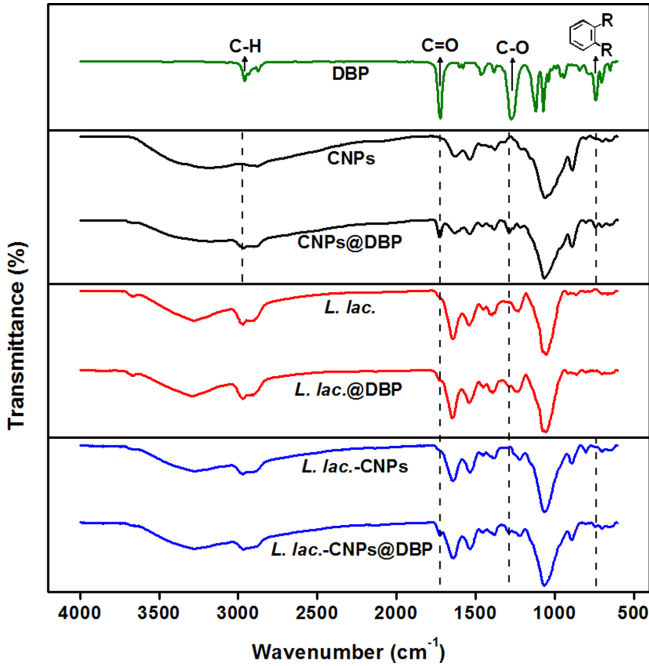


Fig. 7. FTIR spectra of DBP, CNPs, *L. lac.* and *L. lac.*-CNPs.

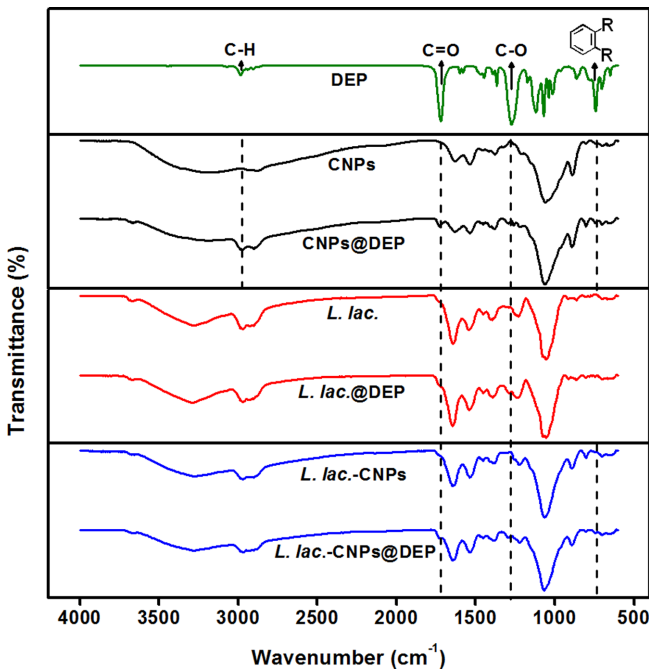


Fig. 8. FTIR spectra of DEP, CNPs, *L. lac.* and *L. lac.*-CNPs.

흡착 전후의 변화를 IR spectroscopy를 통하여 측정된 결과이다. Fig. 8은 DEP 및 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs를 사용한 DEP의 흡착 전후의 변화를 IR spectroscopy를 통하여 측정된 결과이다. Fig. 9는 FTIR data를 바탕으로 DBP 및 DEP와 흡착제의 작용기 사이의 결합 유형을 나타내었다.

DBP 그래프에서는 2960  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretch), 1724  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretch), 1288  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretch), 740  $\text{cm}^{-1}$  (disubstituted phenyl with ortho)의 특성 피크를 확인하였다. DEP 그래프에서는 2983  $\text{cm}^{-1}$  (C-H stretch), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O stretch), 1273  $\text{cm}^{-1}$  (C-O stretch), 742  $\text{cm}^{-1}$  (disubstituted

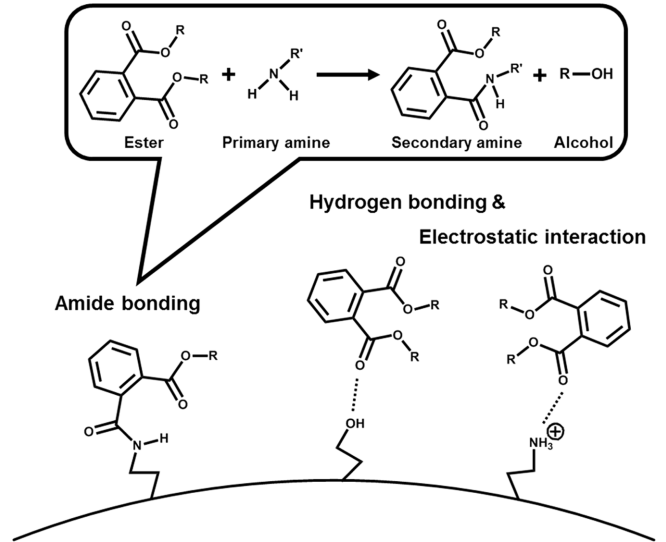


Fig. 9. Interactions of phthalate with functional groups of CNPs, *L. lac.* and *L. lac.*-CNPs.

phenyl with ortho)의 특성 피크를 확인하였다. DBP와 DEP는 ester기에 붙어있는 탄소 사슬의 길이의 차이 외에는 다른 분자 구조적 차이가 없다. 그로 인하여 FTIR 그래프 또한 비슷한 피크를 보이는 것을 확인하였다.

CNPs, *L. lac.* 및 *L. lac.*-CNPs의 모든 흡착제에 대하여 DBP 및 DEP흡착 전후의 그래프를 비교하면, 흡착 후에 DBP 및 DEP의 특성 피크가 새롭게 나타난 것으로 보아 각 흡착제에 대하여 DBP 및 DEP의 흡착이 잘 이루어진 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs의 다양한 흡착제 농도 조건 하에서 DBP의 제거 효율에 대한 흡착제 농도의 영향을 확인한 결과이다. Fig. 11은 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs의 다양한 흡착제 농도 조건 하에서 DEP의 제거 효율에 대한 흡착제 농도의 영향을 확인한 결과이다. 각 데이터에서 [A]는 흡착제의 농도에 따른 흡착능, [B]는 흡착제의 농도에 따른 제거 효율을 나타내었다.

제거 실험은 다음과 같은 조건에서 실시 하였다: 반응 속도 (450 rpm), 반응 온도(room temperature), 반응 시간(24 hr), 반응 부피(10 ml), DBP 및 DEP의 초기 농도(100 ppm).

CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs의 농도가 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 50 g/L로 증가함에 따라, 흡착능은 점점 감소하였으며 그에 따른 제거 효율은 점점 증가하였다.

*L. lac.*만을 사용하여 DBP 및 DEP를 제거하였을 때는 낮은 흡착능과 제거 효율을 보였지만, CNPs에 비하여 *L. lac.*-CNPs의 흡착능과 제거 효율을 증가한 것으로 보아 *L. lac.*에 의하여 CNPs의 흡착 능력이 개선되었다고 생각된다.

보다 적은 양의 흡착제를 사용한 경우, 단위 흡착제 활성 부위의 대부분이 DBP 및 DEP 분자에 노출되어 흡착능은 높지만, 흡착제 양에 따른 표면적의 한계로 인하여 낮은 제거 효율을 나타낸다. 보다 많은 양의 흡착제를 사용한 경우, 단위 흡착제 활성 부위에 보다 적은 양의 DBP 및 DEP 분자가 흡착되어 낮은 흡착능을 가지지만, 흡착제 양에 따른 전체 표면적의 증가에 의하여 높은 제거 효율을 나타낸다. 결과적으로, 흡착제의 흡착능 및 제거 효율은 플라스틱 환경 호르몬의 흡착이 가능한 흡착제의 활성 부위 및 표면적의 증

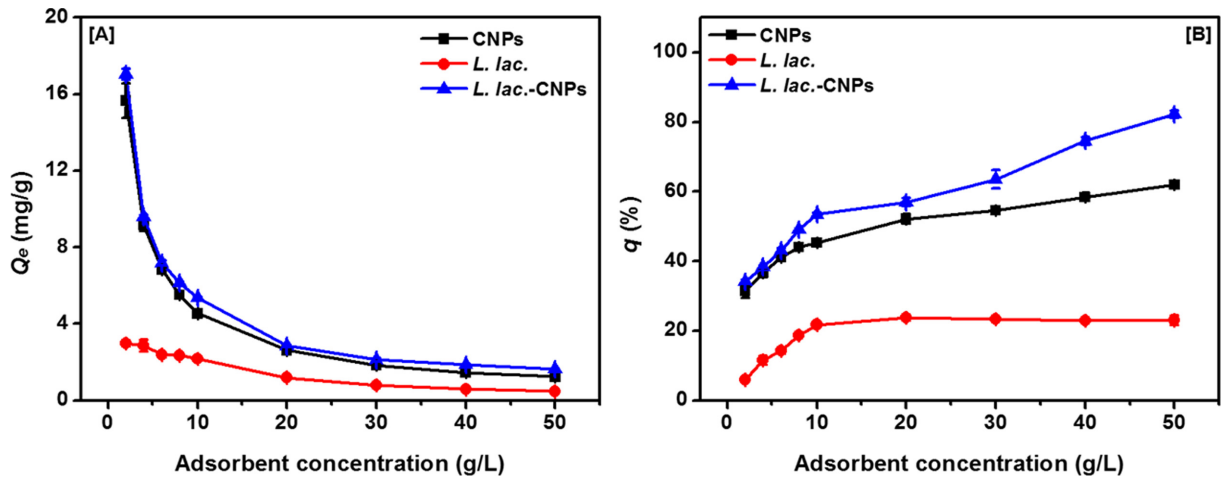


Fig. 10. Effect of adsorbent concentration on DBP adsorption of [A] adsorption capacity and [B] removal efficiency.

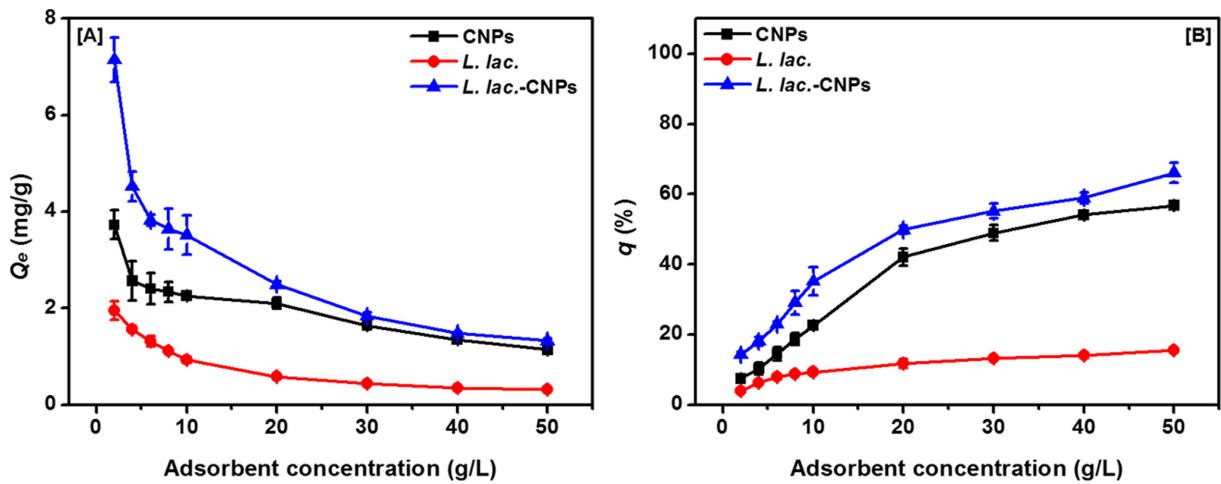


Fig. 11. Effect of adsorbent concentration on DEP adsorption of [A] adsorption capacity and [B] removal efficiency.

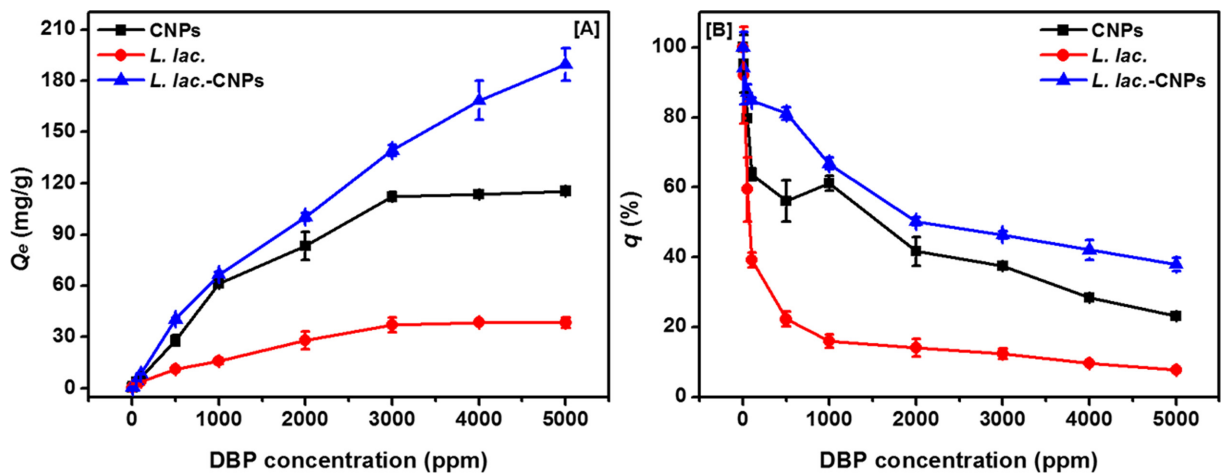


Fig. 12. Effect of initial DBP concentration on DBP adsorption of [A] adsorption capacity and [B] removal efficiency.

감에 따라 변화하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 12는 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs를 사용하여 다양한 초기 농도의 DBP의 제거 효율의 영향을 확인한 결과이다. Fig. 13은 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs를 사용하여 다양한 초기 농도의 DEP의 제거 효율의 영향을 확인한 결과이다. 각 데이터에서 [A]는 DBP

또는 DEP의 농도에 따른 흡착능, [B]는 DBP 또는 DEP의 농도에 따른 제거 효율을 나타내었다.

제거 실험은 다음과 같은 조건에서 실시 하였다. 반응속도(450 rpm), 반응 온도(room temperature), 반응시간(24 hr), 반응부피(10 ml), 흡착제의 농도(10 g/L). 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000,

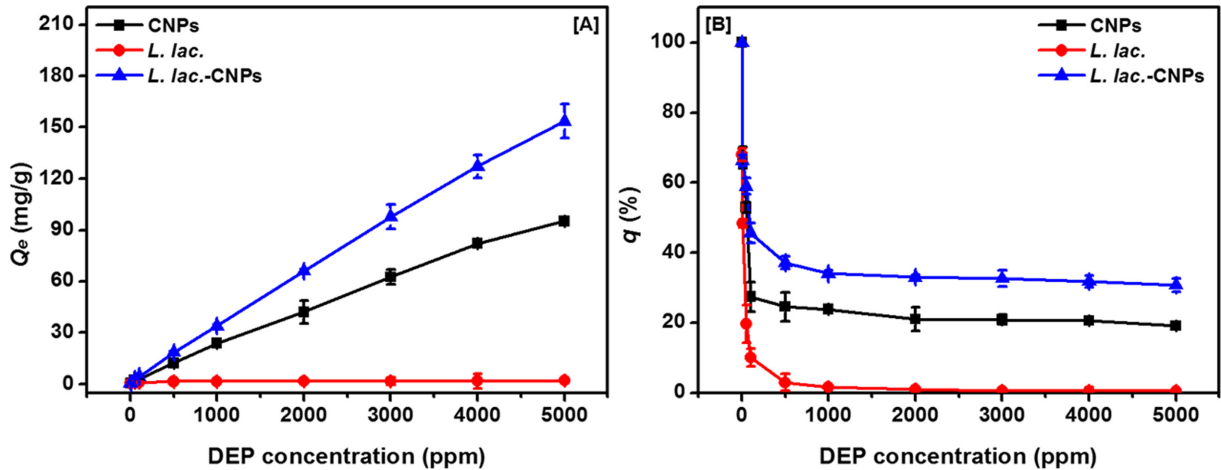


Fig. 13. Effect of initial DEP concentration on DEP adsorption of [A] adsorption capacity and [B] removal efficiency.

5000 ppm의 상이한 초기 농도의 DBP 및 DEP에 대하여 제거 실험을 진행하였을 때, 흡착능은 점점 증가하였고 그에 따른 제거 효율은 점점 감소하는 것을 확인하였다.

Fig. 12[A]에서 DBP를 제거할 때 흡착능이 일정해지는 구간이 있는 것과 비교하였을 때, Fig. 13[A]에서 DEP를 제거할 때 흡착능이 일정해지는 구간이 보이지 않았다. DEP의 기대 제거 효과가 DBP에 비하여 더 크다고 생각이 될 수 있지만, 제거 효율이 급격하게 떨어지며 일정해 지는 것으로 보아 DEP의 제거보다 DBP의 제거가 더 효율적이며 잘 일어난다고 생각된다.

동일한 양의 흡착제를 사용하였을 때 제거하고자 하는 DBP 및 DEP의 초기 양이 많아질수록, 단위 흡착제 활성 부위의 제한된 면적으로 인하여 일정 농도의 초기 DBP 및 DEP 이상부터는 흡착능이 일정해지는 것을 알 수 있다. 또한 최대 흡착 가능한 양에 비하여 초기의 DBP 및 DEP 양이 많아질수록 제거 효율이 계속 감소하는 것을 알 수 있다.

흡착제와 흡착물질이 충분히 오랫동안 접촉된다면, 흡착된 흡착물질의 양과 흡착되지 않은 벌크 용액상에 존재하는 흡착물질의 양 사이에 평형이 형성될 것이다. 이러한 평형 관계는 일반적으로 흡착 등온선을 사용하여 설명이 가능하다[24]. 흡착 등온선은 평형 상태에서 흡착제의 단위 중량당 흡착된 흡착물질의 양으로 흡착능 ( $Q_e$ , mg/L)과 흡착능이  $Q_e$  일때 액상에 남아있는 흡착물질의 평형 농도( $C_e$ , mg/L)를 사용하여 설명된다.  $Q_e$ 와  $C_e$ 의 관계는 흡착 유형, 화학적 및 물리적 흡착의 형태에 따라 달라진다.

고체-액체 흡착 시스템에서 흡착 등온선은 흡착제와 흡착물질의 흡착 거동에 대한 설명에 주요한 역할을 한다. 흡착 등온선을 사용하면 흡착 반응이 평형 상태에 도달하였을 때, 고체상과 액체상 사이의 흡착물질의 분포를 설명할 수 있다[25]. 본 연구에서는 Langmuir adsorption isotherm model과 Freundlich adsorption isotherm model을 비교하여, 각 파라미터 값을 이해하여 가장 적합한 흡착 등온선을 식별하고 그에 따른 흡착 거동을 확인하였다.

Langmuir adsorption isotherm model은 흡착이 흡착제의 특정 부위에서 일어나며, 흡착된 분자들 사이의 상호 작용이 없고, 흡착이 흡착제의 표면에 단층으로 발생한다고 가정한다[26,27]. Langmuir adsorption isotherm model은 다음의 방정식으로 표현된다:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m}$$

여기서,  $C_e$  (mg/L)는 평형 상태에서 용액에 존재하는 흡착물질의 농도,  $Q_e$  (mg/g)는 평형 상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물질의 양,  $Q_m$  (mg/g)은 단층의 최대 흡착 용량,  $K_L$  (L/mg)은 흡착 에너지와 관련된 Langmuir 상수이다.  $C_e$  vs  $C_e/Q_e$ 의 그래프를 도시하여  $Q_m$ ,  $K_L$  및 상관계수  $R^2$  값을 계산할 수 있다.

Freundlich adsorption isotherm model은 흡착제의 이질적 (heterogeneous) 표면을 설명하는 실험적 방정식이다. 흡착제 표면의 에너지 상태 불균일성에 기인하며 다양한 바이오 성분들의 흡착을 기술하는데 용이하다[28,29]. Freundlich adsorption isotherm model은 다음의 방정식으로 표현된다:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

여기서,  $Q_e$  (mg/g)는 평형 상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물질의 양,  $K_F$  (L/g)는 흡착능과 관련된 Freundlich 상수,  $1/n$ 은 흡착 강도와 관련된 Freundlich 상수,  $C_e$  (mg/L)는 평형 상태에서 용액에 존재하는 흡착물질의 농도이다.  $n$ 은 흡착된 분자간의 상호작용의 정도를 나타내며, 그 값에 따라  $0 < 1/n < 1$  일 때 흡착된 분자간에 척력이 존재하여 외부압력이 증가하여도 흡착량의 증가가 작아서 흡착 등온선이 위로 볼록한 형태를 나타낸다[30].  $\ln C_e$  vs  $\ln Q_e$ 의 그래프를 도시하여  $K_F$ ,  $1/n$  및 상관계수  $R^2$  값을 계산할 수 있다.

Fig. 14[A]는 Fig. 12[A]의 데이터를 바탕으로 상이한 농도에서의 DBP의 흡착 공정에 대하여 더 알아보기 위하여 각 흡착제에 흡착된 DBP의 등온선 데이터를 나타낸 것이다. Fig. 15[A]는 Fig. 13[A]의 데이터를 바탕으로 상이한 농도에서의 DEP의 흡착 공정에 대하여 더 알아보기 위하여 각 흡착제에 흡착된 DEP의 등온선 데이터를 나타낸 것이다.

등온선 데이터는 흡착제의 흡착 용량을 결정하는 중요한 역할을 한다. DBP와 DEP의 흡착 등온선 데이터를 통하여 초기 DBP 및 DEP 농도가 증가함에 따라 평형 흡착능( $Q_e$ )가 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 14[B]와 [C]는 각각 Fig. 14[A]의 데이터를 바탕으로  $C_e$  vs  $C_e/Q_e$ 의 Langmuir isotherm model과  $\ln C_e$  vs  $\ln Q_e$ 의 Freundlich

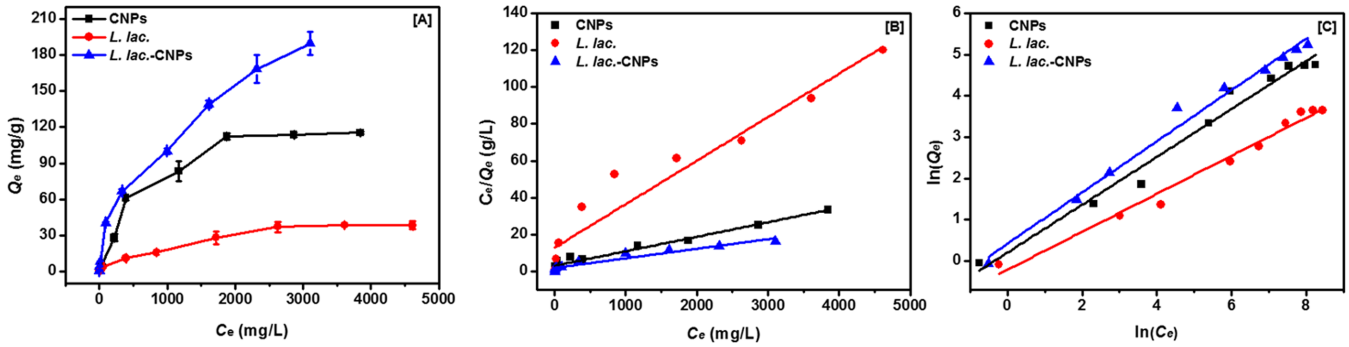


Fig. 14. [A] The isothermal adsorption curves of DBP by adsorbents and fitting curves of [B] Langmuir model and [C] Freundlich model.

Table 4. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters of DBP adsorption

Adsorbent	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm				
	Fitted model	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Fitted model	$R^2$	$1/n$	$K_F$ (L/g)
CNPs	$C_e/Q_e = 3.02491 + 0.00787C_e$	0.9636	127.0648	0.0026	$\ln Q_e = 0.20244 + 0.57978 \ln C_e$	0.9745	0.5798	1.2244
<i>L. lac.</i>	$C_e/Q_e = 12.90986 + 0.02359C_e$	0.9253	42.3908	0.00183	$\ln Q_e = -0.21511 + 0.46045 \ln C_e$	0.9802	0.4605	0.8065
<i>L. lac.</i> -CNPs	$C_e/Q_e = 1.88157 + 0.0052C_e$	0.9322	192.3077	0.00276	$\ln Q_e = 0.4191 + 0.6201 \ln C_e$	0.9865	0.6201	1.521

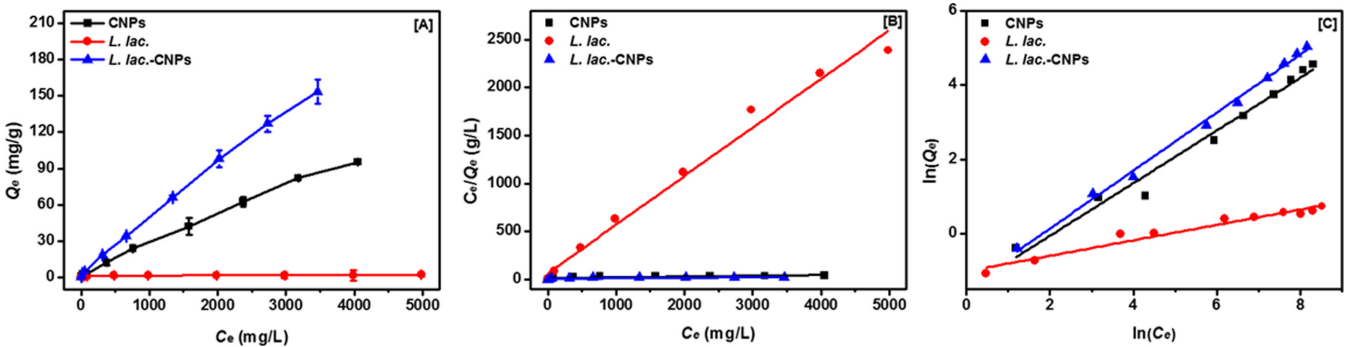


Fig. 15. [A] The isothermal adsorption curves of DEP by adsorbents and fitting curves of [B] Langmuir model and [C] Freundlich model.

Table 5. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters of DEP adsorption

Adsorbent	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm				
	Fitted model	$R^2$	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ ( $\text{min}^{-1}$ )	Fitted model	$R^2$	$1/n$	$K_F$ (L/g)
CNPs	$C_e/Q_e = 15.9877 + 0.00803C_e$	0.5382	124.5330	0.0005	$\ln Q_e = -1.48121 + 0.71019 \ln C_e$	0.9766	0.7102	0.2274
<i>L. lac.</i>	$C_e/Q_e = 66.10456 + 0.50658C_e$	0.9862	1.9740	0.00766	$\ln Q_e = -1.01654 + 0.20839 \ln C_e$	0.957	0.2084	0.3618
<i>L. lac.</i> -CNPs	$C_e/Q_e = 9.41401 + 0.00482C_e$	0.5374	207.4689	0.00051	$\ln Q_e = -1.43066 + 0.78218 \ln C_e$	0.9955	0.7822	0.239

isotherm model을 도시한 것이다. Fig. 15[B]와 [C]는 각각 Fig. 15[A]의 데이터를 바탕으로  $C_e$  vs  $C_e/Q_e$ 의 Langmuir isotherm model과  $\ln C_e$  vs  $\ln Q_e$ 의 Freundlich isotherm model을 도시한 것이다. Langmuir isotherm model과 Freundlich isotherm model은 유기 물질의 흡착 데이터를 설명하기 위해서 일반적으로 사용된다.

Table 4는 Fig. 14의 각 등온선에 대한 파라미터를 나타낸 것이다. Table 5는 Fig. 15의 각 등온선에 대한 파라미터를 나타낸 것이다.

Langmuir isotherm model에서  $Q_m$ 은 단층의 최대 흡착능을 나타내며 *L. lac.*-CNPs의  $Q_m$ 이 CNPs와 *L. lac.*의  $Q_m$ 보다 큰 것을 알 수 있다. Freundlich isotherm model에서  $1/n$  값은 표면의 이질성과 관련이 있으며, 모든 흡착제에 대하여  $1/n$  값이 0과 1 사이에 존재하여 흡착 등온선이 위로 볼록한 형태를 띠고 있는 것의 설명이 가능하다. 최종적으로  $R^2$ 값이 DBP 및 DEP 제거에서 모든 흡착제에 대하여 Langmuir isotherm model 보다 Freundlich isotherm model

에서 큰 것으로 보아 Freundlich isotherm model이 DBP 및 DEP의 흡착 데이터 설명에 적합함을 알 수 있다.

흡착 동역학은 흡착제 용량, 반응 온도, 유량 및 pH 등이 정해진 조건에서 고체-액체 계면에서 발생하는 흡착물의 흡착 또는 탈착 속도를 설명할 때 사용한다. 흡착 메커니즘은 크게 흡착제의 물리적 혹은 화학적 특성에 달려있다. 물리적 흡착은 약한 인력인 van der Waals 힘에 의해 발생하며, 화학적 흡착은 전자의 이동을 포함하는 정전기적 인력, 수소 결합 등의 강한 결합에 의해 발생한다[31].

흡착 동역학은 수용액에 존재하는 오염 물질의 제거 속도를 이해하는데 사용된다. 대표적으로 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model과 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model이 있으며, 흡착 공정의 메커니즘 결정에 사용한다[32]. 상관계수  $R^2$  값이 1에 가까운 값을 가지며, Pseudo-1<sup>st</sup>-order model의  $R^2$  값이 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model의  $R^2$  값보다 크다면 흡착이 물리적 흡착에 치우친다는 것을 의미한다. 이와 반대로, 상관계수  $R^2$  값

이 1에 가까운 값을 가지며, Psuedo-2<sup>nd</sup>-order model의 R<sup>2</sup> 값이 Psuedo-1<sup>st</sup>-order model의 R<sup>2</sup> 값보다 크다면 흡착이 화학적 흡착에 치우친다는 것을 의미한다[33-35].

Psuedo-1<sup>st</sup>-order model은 Lagergren 모델이라고도 하며, 1차 메커니즘에 따라 흡착물이 흡착제에 흡착되는 것을 설명하며 다음과 같이 표현된다:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)$$

여기서, Q<sub>t</sub> (mg/g)는 시간 t (min)에서의 흡착제에 흡착된 흡착물의 양, Q<sub>e</sub> (mg/g)는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물의 양, k<sub>1</sub> (min<sup>-1</sup>)은 Psuedo-1<sup>st</sup>-order model의 속도 상수이다. 이는 t = 0에서 t = t 및 Q<sub>t</sub> = 0에서 Q<sub>t</sub> = Q<sub>t</sub>에 대하여 적분되어 Psuedo-1<sup>st</sup>-order model의 가장 일반적인 형태인 선형 방정식으로 나타내어진다[36]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

t vs ln(Q<sub>e</sub> - Q<sub>t</sub>)의 그래프를 도시하여 k<sub>1</sub> 및 상관계수 R<sup>2</sup> 값을 계산할 수 있다.

Psuedo-2<sup>nd</sup>-order model은 흡착물의 흡착 속도가 흡착제의 이용 가능한 부위에 비례하며, 반응 속도는 흡착제의 표면에 존재하는

흡착물의 양에 의존한다고 가정한다. 다음은 곡선 형태의 Psuedo-2<sup>nd</sup>-order model 기본형이다:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

여기서, Q<sub>t</sub> (mg/g)는 시간 t (min)에서의 흡착제에 흡착된 흡착물의 양, Q<sub>e</sub> (mg/g)는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물의 양, k<sub>2</sub> (g/(mg min))은 Psuedo-2<sup>nd</sup>-order model의 속도 상수이다. 이는 t = 0에서 t = t 및 Q<sub>t</sub> = 0에서 Q<sub>t</sub> = Q<sub>t</sub>에 대하여 적분되어 Psuedo-2<sup>nd</sup>-order model의 가장 일반적인 형태인 선형 방정식으로 나타내어진다[37]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

t vs t/Q<sub>t</sub>의 그래프를 도시하여 k<sub>2</sub> 및 상관계수 R<sup>2</sup> 값을 계산할 수 있다.

Fig. 16은 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs를 사용하여 반응 시간에 따른 DBP의 제거 효율의 영향을 확인한 결과이다. Fig. 17은 CNPs, *L. lac.*, *L. lac.*-CNPs를 사용하여 반응 시간에 따른 DEP의 제거 효율의 영향을 확인한 결과이다. 각 데이터에서 [A]는 DBP 및 DEP와 흡착제의 반응 시간에 따른 흡착능, [B]는 DBP 및 DEP와 흡착제의 반응 시간에 따른 제거 효율을 나타내었다.

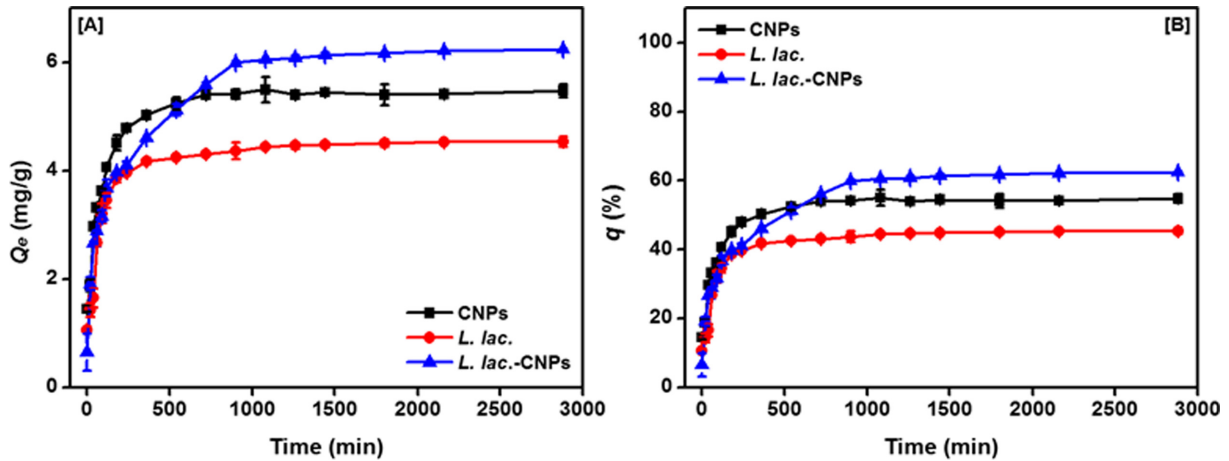


Fig. 16. Effect of adsorption time on DBP adsorption of [A] adsorption capacity and [B] removal efficiency.

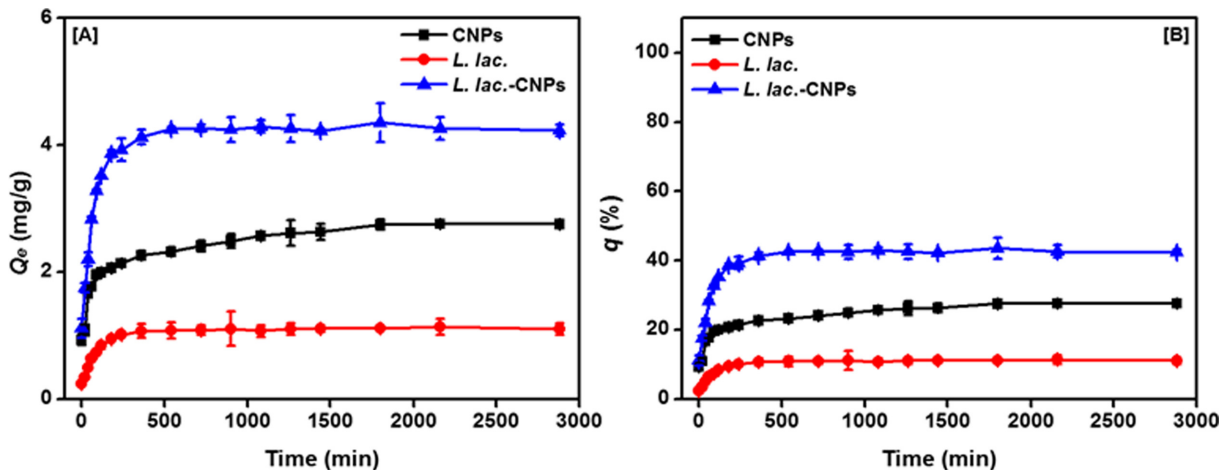


Fig. 17. Effect of adsorption time on DEP adsorption of [A] adsorption capacity and [B] removal efficiency.

제거 실험은 반응속도(450rpm), 반응온도 (room temperature), 반응부피(10ml), DBP 및 DEP의 초기농도(100ppm), 흡착제의 농도(10g/L)의 조건에서 실시하였다..

모든 흡착제에 대하여 초기에는 흡착능과 제거 효율이 급격하게 증가하는 빠른 흡착 거동을 보이며 DBP의 제거는 약 6 hrs 이후부터 DEP의 제거는 약 4 hrs 이후부터 흡착능과 그에 따른 제거 효율의 변화가 거의 없는 평형 상태에 도달하였다. 실험적으로 보이는 각 흡착제에 대한 평형 상태에서의 흡착능 ( $Q_{e, \text{experiment}}$ )은 각각 대략적으로 다음과 같다: i) CNPs: 5.500 mg/g (DBP), 2.770 mg/g (DEP), ii) *L. lac.*: 4.540mg/g (DBP), 1.150 mg/g (DEP), iii) *L. lac.*-CNPs: 6.250mg/g (DBP), 4.440 mg/g (DEP).

초기에는 DBP 및 DEP 분자가 흡착제 외부 표면의 활성 부위와 빠르게 접촉하여 흡착 속도가 빠르며, 시간이 지날수록 감소된 활성 부위로 인하여 흡착 속도가 줄어드는 것으로 생각된다.

여기서,  $Q_t$  (mg/g)는 시간  $t$  (min)에서의 흡착제에 흡착된 흡착물의 양,  $Q_e$  (mg/g)는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물의 양,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )은 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model의 속도 상수이다. 이는  $t = 0$ 에서  $t = t$  및  $Q_t = 0$ 에서  $Q_t = Q_e$ 에 대하여 적분되어 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model의 가장 일반적인 형태인 선형 방정식으로 나타내어진다[36]:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t$$

$t$  vs  $\ln(Q_e - Q_t)$ 의 그래프를 도시하여  $k_1$  및 상관계수  $R^2$  값을 계산할 수 있다.

Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model은 흡착물의 흡착 속도가 흡착제의 이용 가능한 부위에 비례하며, 반응 속도는 흡착제의 표면에 존재하는 흡착물의 양에 의존한다고 가정한다. 다음은 곡선 형태의 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model 기본형이다:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2$$

여기서,  $Q_t$  (mg/g)는 시간  $t$  (min)에서의 흡착제에 흡착된 흡착물의 양,  $Q_e$  (mg/g)는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 흡착물의 양,  $k_2$  ( $\text{g}/(\text{mg min})$ )은 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model의 속도 상수이다. 이는  $t = 0$ 에서  $t = t$  및  $Q_t = 0$ 에서  $Q_t = Q_e$ 에 대하여 적분되어 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model의 가장 일반적인 형태인 선형 방정식으로 나타내어진다[37,38]:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

$t$  vs  $t/Q_t$ 의 그래프를 도시하여  $k_2$  및 상관계수  $R^2$  값을 계산할 수 있다.

Fig. 18는 Fig. 16[A]의 데이터를 바탕으로 반응 시간이 흡착에 미치는 특성을 [A] Pseudo-1<sup>st</sup>-order model 및 [B] Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model로 나타낸 것이다. Fig. 19는 Fig. 17[A]의 데이터를 바탕으로 반응 시간이 흡착에 미치는 특성을 [A] Pseudo-1<sup>st</sup>-order model 및 [B] Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model로 나타낸 것이다. Table 6은 Fig. 18의 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model 및 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model로부터 얻어진 각각의 흡착제에 대한 파라미터 값을 나타내었다. Table 7은 Fig. 19의 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model 및 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model로부터 얻어진 각각의 흡착제에 대한 파라미터 값을 나타내었다.

$$\text{Deviation (D)} = \frac{Q_{e, \text{experimental}} - Q_{e, \text{calculated}}}{Q_{e, \text{experimental}}} \times 100$$

Pseudo-1<sup>st</sup>-order model에서 3가지의 흡착제에 해당하는 상관계수

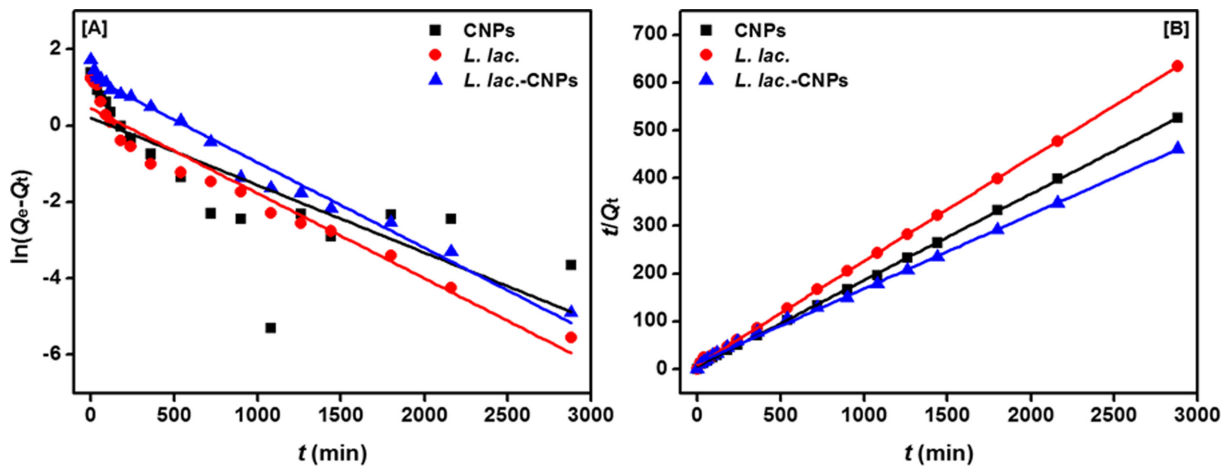


Fig. 18. Adsorption kinetics of DBP on adsorbents fitted with [A] pseudo-1<sup>st</sup>-order kinetic model and [B] pseudo-2<sup>nd</sup>-order kinetic model.

Table 6. Kinetic parameters fitted to pseudo-1<sup>st</sup>-order kinetic model and pseudo-2<sup>nd</sup>-order kinetic model of DBP adsorption.

Adsorbent	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Pseudo 1st order					Pseudo 2nd order				
		Fitted model	$R^2$	$Q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$D$ (%)	Fitted model	$R^2$	$Q_{e, \text{cal}}$ (mg/g)	$k_2$ ( $\text{g}/(\text{mg min})$ )	$D$ (%)
CNPs	5.500	$\ln(Q_e - Q_t) = 0.21029 - 0.00177t$	0.5876	1.2340	0.00177	77.5630	$t/Q_t = 5.70088 + 0.18077t$	0.9997	5.5319	0.0057	-0.5798
<i>L. lac.</i>	4.540	$\ln(Q_e - Q_t) = 0.45599 - 0.00223t$	0.9447	1.5777	0.00223	65.2481	$t/Qt = 8.73967 + 0.21737t$	0.9998	4.6005	0.0054	-1.3315
<i>L. lac.</i> -CNPs	6.250	$\ln(Q_e - Q_t) = 1.27402 - 0.00224t$	0.9794	3.5752	0.00224	42.7969	$t/Qt = 13.12923 + 0.15539t$	0.9982	6.4354	0.0018	-2.9667

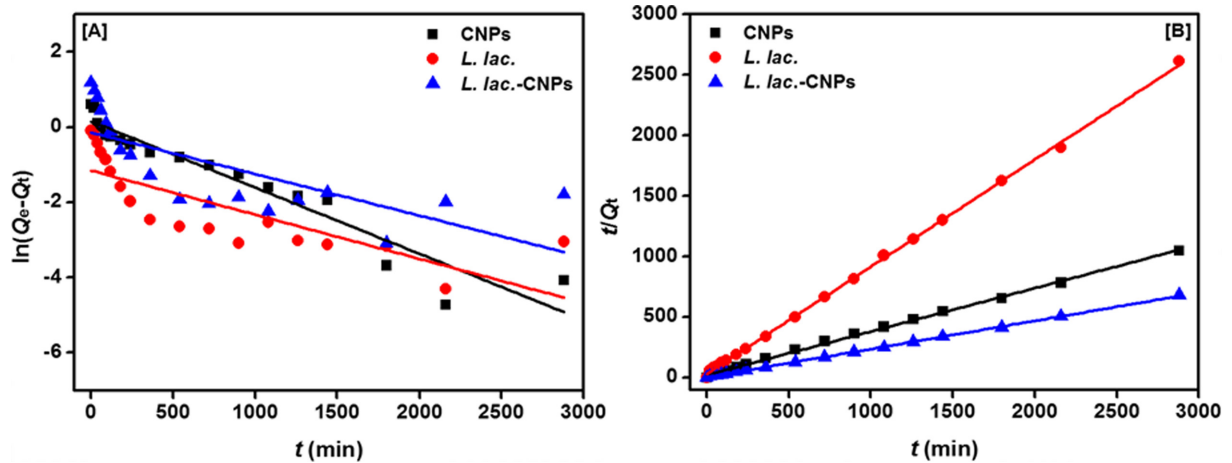


Fig. 19. Adsorption kinetics of DEP on adsorbents fitted with [A] pseudo-1<sup>st</sup>-order kinetic model and [B] pseudo-2<sup>nd</sup>-order kinetic model.

Table 7. Kinetic parameters fitted to pseudo-1<sup>st</sup>-order kinetic model and pseudo-2<sup>nd</sup>-order kinetic model of DEP adsorption.

Adsorbent	$Q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo 1st order					Pseudo 2nd order				
		Fitted model	$R^2$	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$D$ (%)	Fitted model	$R^2$	$Q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg min)	$D$ (%)
CNPs	2.770	$\ln(Q_e-Q_t) = 0.15849 - 0.00176t$	0.9177	1.1717	0.00176	57.6989	$t/Qt = 21.35945 + 0.35901t$	0.9982	2.7854	0.0060	-0.5573
<i>L. lac.</i>	1.150	$\ln(Q_e-Q_t) = -1.15249 - 0.00117t$	0.6258	0.3158	0.00117	72.5348	$t/Qt = 29.98859 + 0.88565t$	0.9994	1.1291	0.0262	1.8162
<i>L. lac.</i> -CNPs	4.400	$\ln(Q_e-Q_t) = -0.14081 - 0.0011t$	0.5034	0.8687	0.0011	80.2579 ?	$t/Qt = 4.31675 + 0.23227t$	0.9996	4.3053	0.0125	2.1515

값은 각각 다음과 같다: i) CNPs: 0.5876 (DBP), 0.9177 (DEP), ii) *L. lac.*: 0.9447 (DBP), 0.6258 (DEP), iii) *L. lac.*-CNPs: 0.9794 (DBP), 0.5034 (DEP). 또한 계산된  $Q_{e,cal}$  값과 실험을 통하여 얻어진  $Q_{e,exp}$ 를 비교하면 다음과 같다: i) CNPs: 77.5630% (DBP), 57.6989% (DEP), ii) *L. lac.*: 65.2481% (DBP), 72.5348% (DEP), iii) *L. lac.*-CNPs: 42.7969% (DBP), 80.2579% (DEP).  $R^2$ 값이 비교적 낮고  $Q_{e,exp}$ 와  $Q_{e,cal}$  사이의 큰 편차(Deviation,  $D$ )를 이루어, 실험 데이터와의 양호한 적합성을 나타내지 않았다.

일반적으로 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model은 전체 범위의 접촉 시간에 잘 맞지 않고 초기 데이터만 사용하여, 빠른 물리적 흡착이 일어나는 흡착의 초기 단계에 적용이 가능하다.

Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model에서 3가지의 흡착제에 해당하는 상관계수 값은 각각 다음과 같다: i) CNPs: 0.9997 (DBP), 0.9982 (DEP), ii) *L. lac.*: 0.9998 (DBP), 0.9994 (DEP), iii) *L. lac.*-CNPs: 0.9982 (DBP), 0.9996 (DEP). 또한 계산된  $Q_{e,cal}$  값과 실험을 통하여 얻어진  $Q_{e,exp}$ 를 비교하면 다음과 같다: i) CNPs: -0.5798% (DBP), -0.5573% (DEP), ii) *L. lac.*: -1.3315% (DBP), 1.8162% (DEP), iii) *L. lac.*-CNPs: -2.9667% (DBP), 2.1515% (DEP). 높은  $R^2$ 값과  $Q_{e,exp}$ 와  $Q_{e,cal}$  사이의 작은 편차(Deviation,  $D$ )를 이루어, 실험 데이터와의 양호한 적합성을 나타내었다.

Pseudo-1<sup>st</sup>-order model과 비교하였을 때, Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model이 DBP 및 DEP 제거에서 모든 흡착제에 대하여 적합함을 확인하였다. 이는 흡착제와 DBP 및 DEP 분자의 흡착 과정의 전체적인 속도가 물리적 흡착이 아닌 정전기적 인력을 통한 화학적 흡착에 의해 제어된 것을 알 수 있다. 즉 CNPs와 *L. lac.*의 다양한 작용기들이 DBP 및 DEP 분자의 ester와 hydroxyl group과의 정전기적

상호작용 및 수소 결합을 형성하여 화학적 흡착이 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CNPs와 *Lactococcus lactis* (*L. lac.*)의 표면 작용기의 특성을 이용한 흡착제로서의 적합성을 확인하였다. 흡착제로서의 사용 가능성을 확인하기 위하여 2가지의 phthalates (DBP, DEP)의 제거 효율을 확인하였다.

DLS를 이용하여 chitosan의 양이 CNPs 및 *L. lac.*-CNPs의 입자 크기에 영향을 미치는 것을 확인하였다. SEM image를 통하여 *L. lac.*는 약 500 nm의 매끈한 표면을 가진 것을 확인하였다. *L. lac.*-CNPs는 크기가 약 900 nm이며 표면에 넓게 도포되거나 뭉친 형태의 CNPs가 존재하는 것을 확인하였다. FTIR을 통하여 각 입자의 표면 작용기를 확인하였고, 유기성 염료 및 phthalates와의 반응 후 피크의 변화를 측정하여 입자에 오염 물질이 성공적으로 흡착되었음을 확인하였다.

흡착을 이용한 유기성 오염물질의 제거 효율에 흡착제의 농도, 흡착물의 농도, 반응 시간이 미치는 영향을 측정하고 adsorption isotherm과 adsorption kinetic을 통하여 CNPs, *L. lac.* 및 *L. lac.*-CNPs의 흡착 거동 및 메커니즘을 확인하였다. 모든 입자에 대하여 DBP 및 DEP의 흡착 거동은 Langmuir adsorption isotherm model 보다는 Freundlich adsorption isotherm model에 적합하였으며, 이는 입자의 표면이 이질적(heterogeneous)라는 것을 의미한다. 흡착 메커니즘은 Pseudo-1<sup>st</sup>-order model 보다는 Pseudo-2<sup>nd</sup>-order model에 적합하였으며, 이는 BPB, DBP 및 DEP의 흡착이 입자 표면의 다양한 작용

기들에 의하여 물리적 흡착보다는 정전기적 인력과 수소 결합 등에 의한 화학적 흡착이 지배적임을 나타낸다.

정전기적 인력과 수소 결합에 의한 화학적 흡착만 발생했을 경우, phthalates의 제거 실험 결과는 비교적 분자량이 적은 DEP의 제거가 DBP의 제거보다 효율이 높았을 것으로 생각하였다. 그러나 모든 실험 조건에서 DBP의 제거가 DEP의 제거보다 효율이 높은 것으로 확인되어, 또 다른 화학적 흡착인 amide bonding을 통하여 흡착이 발생했을 것으로 생각하였다. Phthalates의 ester (R-COO-R')와 chitosan의 amine (R'-NH<sub>2</sub>) 이 amide bond (R-CONH-R")로 결합하며 부산물로 alcohol (R'-OH)을 생성한다; DBP는 butanol, DEP는 ethanol을 각각 생성. 본 실험에서 phthalates의 용매는 ethanol이며, 르사틀리에의 원리(Le Chatelier's Principle)에 의하여 DBP의 흡착 반응이 DEP의 흡착 반응보다 우세하였을 것으로 생각하였다.

최종적으로, 쉽고 빠른 방법으로 CNPs 및 *L. lac*-CNPs의 제조가 가능하며, 유기성 오염 물질을 효과적으로 제거할 수 있는 저비용의 흡착제로서 사용할 수 있음을 확인하였다.

## 감 사

본 논문은 2015년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과임 (GCU-2015-0090).

## References

- Fromme, H., et al., "Occurrence and Daily Variation of Phthalate Metabolites in the Urine of an Adult Population," *Int J. Hyg. Environ. Health*, **210**(1), 21-33(2007).
- Silva, M. J., et al., "Quantification of Phthalate Metabolites in Human Urine," *J. Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, **860**(1), 106-112(2007).
- Becker, K., et al., "DEHP Metabolites in Urine of Children and DEHP in House Dust," *Int J. Hyg Environ Health*, **207**(5), 409-417(2004).
- Pecht, M. G., Ali, I. and Carlson, A., "Phthalates in Electronics: The Risks and the Alternatives," *IEEE Access*, **6**, 6232-6242(2018).
- Ventrice, P., et al., "Phthalates: European Regulation, Chemistry, Pharmacokinetic and Related Toxicity," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, **36**(1), 88-96(2013).
- Wittassek, M., et al., "Internal Phthalate Exposure over the Last Two Decades--a Retrospective Human Biomonitoring Study," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, **210**(3), 319-333(2007).
- Latini, G., "Monitoring Phthalate Exposure in Humans," *Clin. Chim. Acta*, **361**(1), 20-29(2005).
- Silva, M. J., et al., "Analysis of Human Urine for Fifteen Phthalate Metabolites Using Automated Solid-phase Extraction," *J. Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci.*, **805**(1), 161-167(2004).
- Kaysers, H., "Ueber die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur," *Annalen der Physik*, **250**(11), 450-468(1881).
- Hassan, M. and Hawkyard, C., "Decolorisation of Effluent with Ozone and re-use of Spent Dyebath," 149-190(2007).
- Huang, R., et al., "Adsorptive Removal of Congo red from Aqueous Solutions Using Crosslinked Chitosan and Crosslinked Chitosan Immobilized Bentonite," *Int J Biol Macromol*, **86**, 496-504(2016).
- Annadurai, G, Chellapandian, M. and Krishnan, M. R. V., "Adsorption of Reactive Dye on Chitin," *Environmental Monitoring and Assessment*, **59**(1), 111-119(1999).
- Longhinotti, E., et al., "Adsorption of Anionic Dyes on the Biopolymer Chitin," *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **9**(5), 435-440(1998).
- Vander Wal, A., et al., "Determination of the Total Charge in the Cell Walls of Gram-positive Bacteria," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **9**(1), 81-100(1997).
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y. S., "Bacterial Biosorbents and Biosorption," *Biotechnol Adv.*, **26**(3), 266-291(2008).
- Volesky, B., "Detoxification of Metal-bearing Effluents: Biosorption for the Next Century," *Hydrometallurgy*, **59**(2), 203-216(2001).
- Veglio, F. and Beolchini, F., "Removal of Metals By Biosorption: A Review," *Hydrometallurgy*, **44**(3), 301-316(1997).
- Sudha Bai, R. and Abraham, T. E., "Studies on Chromium(VI) Adsorption-desorption Using Immobilized Fungal Biomass," *Bioresource Technology*, **87**(1), 17-26(2003).
- Lim, J. W. and Kang, I. J., "Chitosan-gold Nano Composite for Dopamine Analysis using Raman Scattering," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **34**(1), 237-242(2013).
- Ebrahimnejad, P., Khavarpour, M. and Khalili, S., "Survival of Lactobacillus Acidophilus as Probiotic Bacteria using Chitosan Nanoparticles," *International Journal of Engineering*, **30**(4), 57-63(2017).
- Mohammad, N., et al., "Preparation of Chitosan Nanoparticles Containing Naja Naja Oxiana Snake Venom," *Nanomedicine*, **6**(1), 137-143(2010).
- Everett, D. H., "Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry," *Pure and Applied Chemistry*, **31**(4), 577-638(1972).
- Moldes, A. B., et al., "Partial Characterization of Biosurfactant from Lactobacillus Pentosus and Comparison with Sodium Dodecyl Sulphate for the Bioremediation of Hydrocarbon Contaminated Soil," *Biomed Res Int*, **13**, 961-982(2013).
- Sparks, D. L., "Sorption Phenomena on Soils," *Environmental Soil Chemistry*, **157**, 133-186(2003).
- Han, X. and Wang, W., "Adsorption Characteristics of Methylene Blue Onto Low Cost Biomass Material Lotus Leaf," *Chemical Engineering Journal*, **171**(1), 1-8(2011).
- Ahmad, R. and Kumar, R., "Adsorptive Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution Using Bael Shell Carbon," *Applied Surface Science*, **257**(5), 1628-1633(2010).
- Ahmad, A., et al., "Scavenging Behaviour of Meranti Sawdust in the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution," *J. Hazard Mater*, **170**(1), 357-365(2009).
- Al-Aoh, H. A., et al., "Adsorption of 4-nitrophenol on Palm Oil Fuel Ash Activated by Amino Silane Coupling Agent," *Desalination and Water Treatment*, **40**(2), 159-167(2012).
- Han, R., et al., "Characterization of Modified Wheat Straw, Kinetic and Equilibrium Study About Copper ion and Methylene Blue Adsorption in Batch Mode," *Carbohydrate Polymers*, **79**(4), 1140-1149(2010).

30. Kim, B. G. and Kang, I. J., "Evaluation of the Effects of Biodegradable Nanoparticles on a Vaccine Delivery System Using AFM, SEM, and TEM," *Ultramicroscopy*, **108**(10), 1168-1173(2009).
31. Aydin, S., et al., "Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors," *Theory and Application*, **18**, 19(2008)..
32. Du, Q., et al., "Highly Enhanced Adsorption of Congo Red Onto Graphene Oxide/chitosan Fibers by Wet-chemical Etching off Silica Nanoparticles," *Chemical Engineering Journal*, **245**, 99-106(2014).
33. Li, Z., et al., "Sorption of Arsenic by Surfactant-modified Zeolite and Kaolinite," *Microporous and Mesoporous Materials*, **105**(3), 291-297(2007).
34. Ho, Y. S. and McKay, G., "A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents," *Process Safety and Environmental Protection*, **76**(4), 332-340. 9(1998).
35. Hall, K. R., et al., "Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions," *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, **5**(2), 212-223(1966).
36. Yang, X. and Alduri, B., "Kinetic Modeling of Liquid-phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon," *J. Colloid Interface Sci.*, **287**(1), 25-34(2005).
37. Tan, K. L. and Hameed, B. H., "Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **74**, 25-48(2017).
38. Tran, H. N., et al., "Mistakes and Inconsistencies Regarding Adsorption of Contaminants from Aqueous Solutions, A Critical Review," *Water Res.*, **120**, 88-116(2017).