

Chitosan 및 Chitosan유도체를 이용한 중금속 이온 흡착에 관한 연구

이광일 · 곽천근 · 장병만 · 김영주
박태홍 · 노승일 · 이기창*

*경기대학교 이과대학 화학과
**명지대학교 공과대학 화학공학과

A Study on Adsorption of Heavy Metal Ions Using Chitosan and Chitosan Derivative

Lee, Kwang-Il · Kwak, Chun-Geun · Kim, Young-Ju
Park, Tae-Hong · Roh Seung-Il · Lee, Ki-Chang

*Dept. of Chemistry, Kyonggi University
**Dept. of Chemical Engineering, Myongji University

(Received Oct. 15, 1996)

ABSTRACT

We have synthesized the water-insoluble chitosan derivative, N-dithiocarboxy chitosan sodium salt, through the reaction of chitosan with carbon disulfide in the presence of alkali metal hydroxide. Chitosan itself has been prepared using chitin, one of the most abundant compounds in nature, as a starting material. To elucidate this natural polymer the capacity of adsorbing heavy metal ions, we have performed adsorption experiments using chitosan derivatives of various average molecular weights with different contents of sulfur. The effect of pH, adsorption time and temperature on adsorption efficiency was also studied. The adsorbent derived from chitosan of average molecular weight ranging 5,700~20,000 was shown to have the highest capacity of adsorbing heavy metal ions. Adsorbing efficiency was increased as the reaction time was increased and as the reaction temperature range of 25~45°C. The adsorption capacity at various pH, however, appeared to vary depending on the heavy metal ions studied.

I. 서 론

Chitin[(1-4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucan]¹⁾은 갑각류나 곤충류의 보호조직인 겹껍질이나 연체동물 기관 또는 일부 미생물의 세포벽의 주성분이며, amino sugar의 일종으로 β -2-acetamido-2-de-

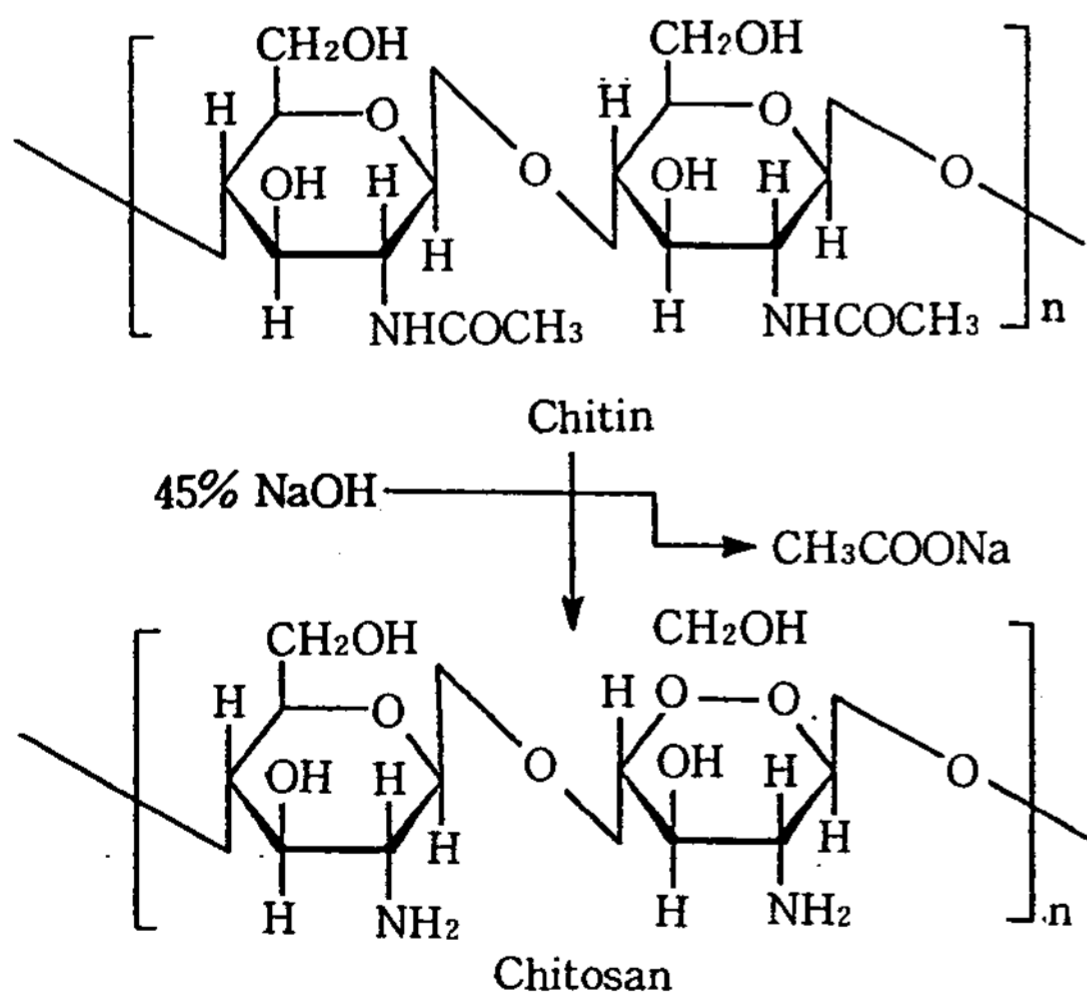
oxy-D-glucose unit로 이루어진 polysaccharide이다. 구조적으로는 셀룰로오스의 C-2위치에 히드록시기 대신 N-아세틸기로 치환된 형태로 셀룰로오스와 유사한 구조를 가지고 있으며 자연계에서 셀룰로오스 다음으로 많이 존재하는 천연고분자이다.

Chitosan[(1-4)-2-amido-2-deoxy-D-glucan]¹⁾은 chitin의 C-2위치에 있는 아세트아미드기 중 아세

틸기를 제거시켜 아미노기로 만든 것으로 셀룰로오스, chitin 및 chitosan의 구조가 유사하다. Chitin은 게, 새우 등의 갑각류의 껍질이나 갑 오징어 뼈속에서 단백질, 탄산칼슘, 색소 등과 함께 착물을 이루면서 존재하고 있다. 갑각류의 껍질에서 chitin의 추출²⁻⁶⁾은 크게 탈 단백질과 탈 탄산칼슘의 두 공정으로 나누어지는데, 원료를 흐르는 물로 잘 세척한 후, 100°C로 건조하여 갈아서 단백질을 묽은 수산화나트륨으로 제거하고, 탄산칼슘은 묽은 염산으로 처리하여 제거한다.

Chitosan은 chitin의 C-2위치에 있는 아세트아미드기 중에 아세틸기를 고농도의 알칼리용액으로 처리하여 아미노기로 만든 것으로 chitin과는 서로 다른 성질을 가지고 있다.

Wu에 따르면 50% NaOH용액을 사용하여 100°C에서 알칼리 처리하면 1시간 이내에 약 70% 정도가 탈 아세틸화되지만 기 이후에는 서서히 진행되어 5시간 정도가 되어도 80% 정도 밖에 도달되지 않는다고 보고되었다.⁷⁾



만약 알칼리 처리를 더 장시간 동안 높은 농도의 수산화나트륨 용액을 사용한다면 탈 아세틸화는 거의 일어나지 않고 분자사슬에 에테르 결합이 분해된다. 그래서 통상의 방법으로는 탈 아세틸화율이 90% 이상이 되도록 하는데는 어려움이 많다. N-아세틸기는 산 처리에 의해 탈 아세틸화하면 다당류의 가수분해가 동반

되므로 알칼리를 이용하여 탈 아세틸화하여야 한다. 알칼리 처리를 하면 다당류의 에테르결합의 과도한 가수분해를 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 탈 단백질 및 탈 아세틸화를 동시에 행할 수 있는 장점이 있다. Sannan 등은 탈 아세틸화 할 때 chitin 용액 중에서 알칼리 처리 시간에 따른 탈 아세틸화도를 구하여 물에 대한 용해도를 검토하였다.⁸⁾ 특히, chitin은 셀룰로오스 분자구조와 비슷하지만 분자내의 히드록시기와 아세트아미드기 간의 분자내 또는 분자간 수소결합으로 인하여 강한 미셀 구조를 가지고 있기 때문에 일반적인 용매나 유기용매에는 불용이지만 강산에는 녹는다.⁹⁾ 그러나 chitosan은 유리 아미노기(-NH₂)가 염기로 작용할 수 있기 때문에 산과 쉽게 반응하여 염을 형성할 수 있고, 묽은 염산이나 일반적인 유기산에 잘 용해되고, 특히 히드록시기와 C-2위치에 아미노기는 전자 주개로 작용하기 때문에 여러가지 금속 이온들과 결합하여 킬레이트 착물을 형성하고 생활 폐수 중의 음이온들과 이온결합으로 전해질 복합체를 형성해 응집, 침전시키는 성질이 있다.¹⁰⁾

종래의 각종 산업 폐수 중에 함유된 중금속 이온을 제거하는 방법으로는 styrene divinyl benzene계 공중합 수지, acryl ester계 수지, 염화 비닐계 수지 등의 합성수지에 dithio-carbamic기, thiol기 및 poly-amino기 등의 관능기를 1종 또는 2종 이상 도입했던 이온 교환수지 또는 킬레이트 수지가 중금속 이온 포집제로서 이용되는 방법이 알려져 있다. 그러면서 이들의 중금속 이온 제거 방법에 있어서는 충전 탭 등의 중금속 이온 제거 장치를 설치할 필요가 있는 동시에, 수지가 고가이며, 그 수명도 짧기 때문에 가동장치를 유지, 작동시키기 위한 비용이 높은 결점이 있고, 중금속 이온 포집능이 낮기 때문에 고농도의 중금속 이온을 함유하는 폐수에 적용했을 경우 각종 중금속 이온을 배수 기준치 이하까지 제거할 수 없다는 결점이 있다. 또한 폐수를 미리 중화법 또는 유화법으로 전 처리하고 수산화물과 유화물로서 침전시켜 저 농도로 한 후 상기 킬레이트 수지 등으로 처리하는 방법도 있지만, 그 방법에 있어서도 중금속 이온을 그 배수 기준치 이하까지 제거하는 것은 곤란하다.

본 연구에서는 자연계에 풍부하게 존재하는 다당류의 하나인 chitin을 탈 아세틸화하여 얻은 고효성 아미노기를 갖는 chitosan과 chitosan에 이황화 탄소를

의 Ubbelohde viscometer을 이용하여 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 고유 점성도를 측정하였으며, Mark-Houwink 식¹⁵⁾으로부터 점성도 평균 분자량 \bar{M}_v 을 구하였다.

$$\langle \eta \rangle = K \bar{M}_v^a (\text{dL/g}, 25 \pm 0.1^\circ\text{C})$$

여기서, $\langle \eta \rangle$ = 고유 점성도

\bar{M}_v = 고유 점성도 평균 분자량

$$K = 1.81 \times 10^{-3}$$

$$a = 0.93$$

3. N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt의 합성

알칼리 가수분해에 의해 얻어진 탈 아세틸화도 73~82%의 chitosan(분자량 5,000~20,000) 20g과 NaOH 10.5g을 녹인 수용액 300mL을 500mL 3구 플라스크에 넣고 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 될 때까지 교반시켰다. 반응기 내의 온도가 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 가 되면 이황화 탄소 15.8mL를 가해주고 20분 정도 경과 후 용액의 색깔이 붉은 색으로 변했다. 이 때 반응기 온도는 65°C 이었고, 시간의 변화를 주면서 반응을 종료시킨 후 생성물에 아세톤을 가하여 황토색의 침전물을 얻었다. 아세톤에 침전된 생성물을 진공 여과한 후 메탄올로 중성이 될 때까지 씻어주었다. 생성물을 50°C 에서 진공 건조시켜 담황 색의 분말을 얻었다.

합성된 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt을 200mesh로 분쇄하여 KBr분말과 완전히 혼합하여 FT-IR로 측정하였다. 또한 원소 분석기로 황의 함량을 측정하여 그 값에서의 글루코오스의 아민 단위 당의 dithiocarboxy chitosan sodium salt의 치환도를 구하였다.

합성된 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 200mesh로 분쇄하여 KBr분말과 완전히 혼합하여 FT-IR로 측정하였다. 또한 원소 분석기로 황의 함량을 측정하여 그 값에서의 글루코오스의 아민 단위 당의 dithiocarboxy chitosan sodium salt의 치환도를 구하였다.

4. 중금속 이온의 흡착 실험

이온 교환수에 중금속 이온 $\text{HgCl}_2(99\%)$ 1.37g, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(99\%)$ 3.85g, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(99\%)$ 2.78g, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(97\%)$ 5.15g, Fe

$(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}(98\%)$ 7.40g 및 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(95\%)$ 4.79g을 녹여 각각 1,000ppm으로 만든 후 다시 100ppm의 농도로 묽게 100mL의 중금속 이온 표준 용액을 제조하여 250mL 삼각플라스크에 100mL씩 취하여 서로 다른 변수 즉, chitosan의 분자량, 황의 함량, pH 및 반응온도와 반응시간에 따른 변화를 주어 항온조 속에서 일정한 속도로 교반시키면서 중금속 이온의 흡착되는 정도를 실험하였다.

흡착실험 후 흡착된 중금속 이온을 여과하고, 여액에 남아 있는 중금속 이온의 농도를 유도결합 플라즈마 방출분광법을 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Chitosan의 합성

1) Chitosan의 구조 확인

Chitin을 Rigby방법에 의해 NaOH용액으로 처리하여 아세틸기가 가수분해된 chitosan을 무정형의 백색 분말로 얻었다. 이 chitin과 chitosan의 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다.

Chitin의 경우 $3,260\text{cm}^{-1}$ 과 $3,100\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H 결합 신축진동에 의한 특성 흡수띠가 나타났으며, 탈 아세틸화 된 chitosan의 경우는 이러한 흡수띠가 약해졌다. 이러한 현상은 C=O와 N-H결합 사이에 작용하는 수소결합력이 chitosan과 chitin이 다르기 때문인 것으로 생각된다. 또한 일반적으로 amide I의 C=O결합에 의한 신축진동은 보통 $1,640\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는데 chitin의 경우 $1,660\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수띠는 나타난다. Chitosan의 경우는 $1,660\text{cm}^{-1}$ 에서의 C=O결합의 신축진동 흡수띠는 약화되고 $1,550\text{cm}^{-1}$ 의 amide II 흡수띠만 남아 있었다. 이 amide II 흡수띠는 N-H bending의 흡수띠이며, chitin의 경우는 $1,305\text{cm}^{-1}$ 에서 amide III 흡수띠가 나타났지만 chitosan의 경우는 축소되었기 때문에 단지 CH_2 wagging에 의한 흡수띠라고 생각되며 이것은 chitin의 탈 아세틸화도에 따라 다소간의 차이가 있다.

2) Chitin의 탈 아세틸화도 결정

Chitin을 고농도의 알칼리 용액으로 온도와 시간의 변화를 주어 얻은 탈 아세틸화 된 chitosan을 chitosan hydrochloride로 만든 후 0.077N-NaOH 표준용액으로 적정하여 Table 1과 Fig. 2에 나타내었다. 여

기서 chitin의 탈 아세틸화도는 다음과 같이 구하였다.

Chitosan hydrochloride중의 $^+NH_3$ 몰수=NaOH 몰수 이므로

$$\text{Deacetylation Degree}(\%) = \frac{^+NH_3\text{몰수}}{\text{Chitosan Hydrochloride의 몰수}} \times 100$$

Table 1과 Fig.2에 나타난 바와 같이 시간이 경과함에 따라 탈 아세틸화도가 증가하다가 7시간이 지난 후 부터는 거의 일정한 값을 나타내었고, 73~82% 탈 아세틸화물인 chitosan을 얻을 수 있다.

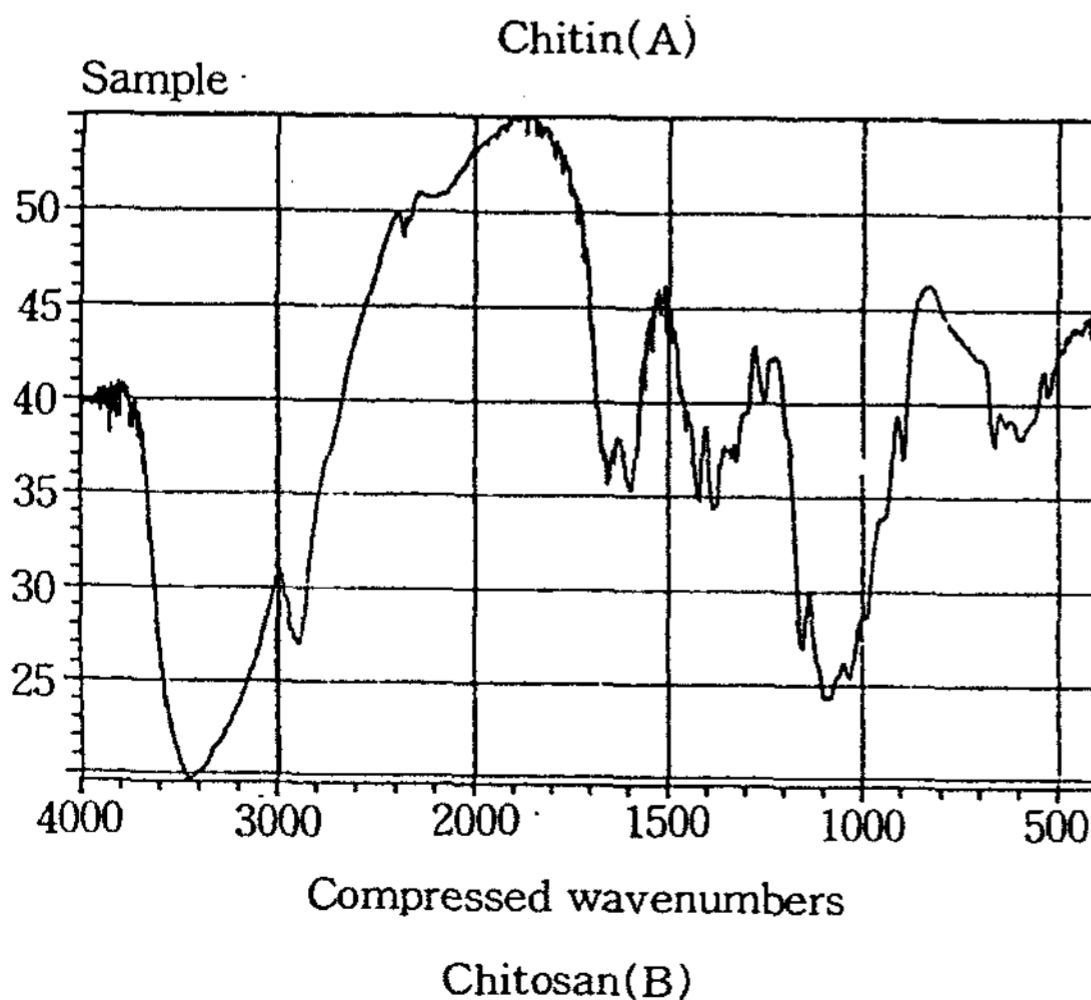
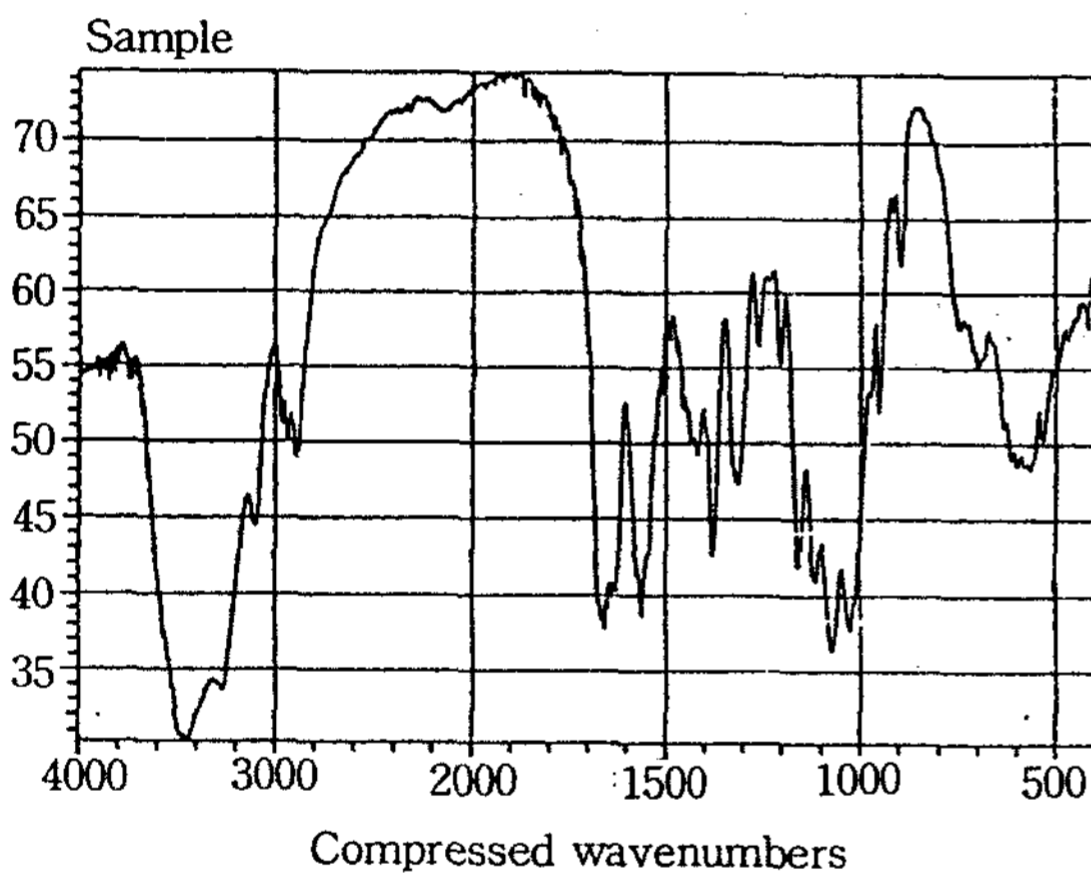


Fig. 1. FT-IR Spectrum of chitin(A) and chitosan(B).

Table 1. Degree deacetylation of chitin according to various reaction time at 121°C

Reaction time(hr)	Degree of deacetylation(%)	Chitosan yield(%)
1.5	73.0	77.8
3.0	76.5	78.9
4.0	78.6	79.6
5.0	79.2	75.0
6.0	80.6	80.5
7.0	81.2	75.8
12	82.4	86.4

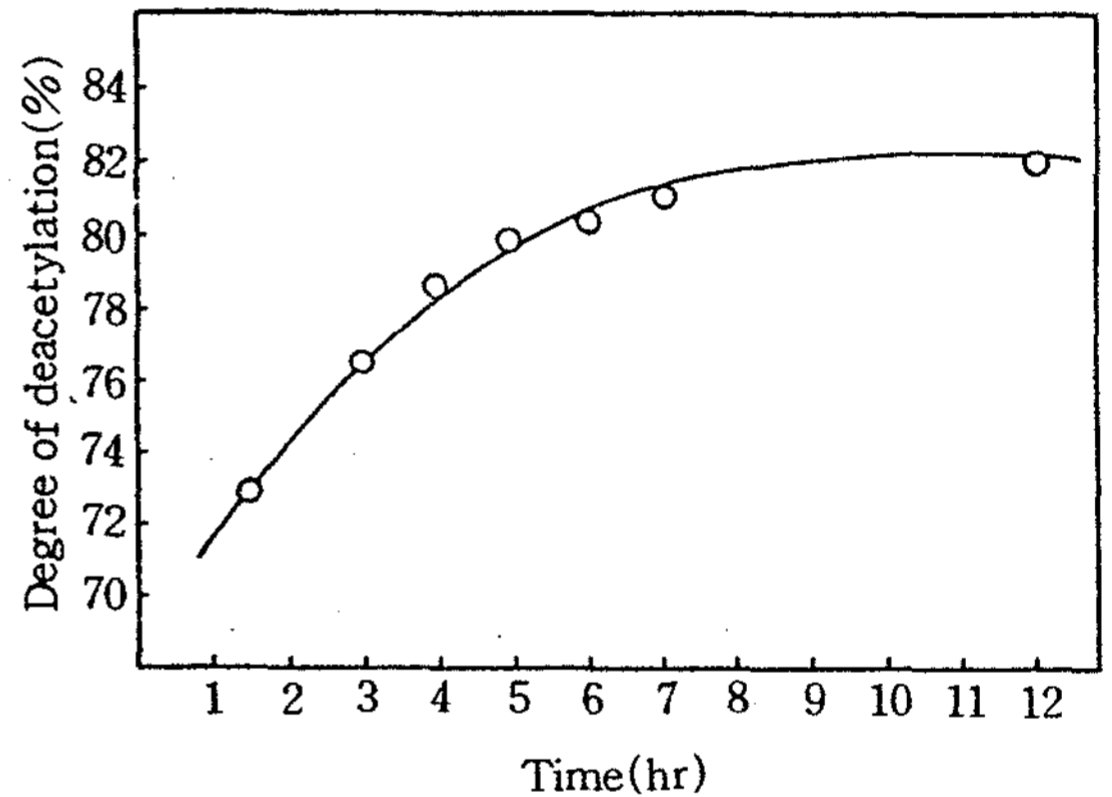


Fig. 2. Degree deacetylation of chitin according to various reaction time at 121°C

3) Chitosan의 분자량 결정

Chitosan용액의 농도(C)와 환원점도(η_{sp}/C)의 plot에서 C→0인 외삽점으로부터 고유점도 $[\eta]$ 값을 구하여 Mark-Houwink식에 의하여 평균분자량 (\bar{M}_v)을 구하였다. 이 값들을 Table 2와 Fig. 3을 나타내었다.

시간이 경과함에 따라 chitosan분자 사슬은 가수분해로 인해 분자량이 감소하는 경향을 나타내었고, 분자량이 5,000~20,000범위인 chitosan을 얻었다.

2. N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt의 합성

1) N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt의 구조 확인

Fig. 4에 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 IR 스펙트럼을 나타내었다.

Table 2. Determination of average molecular weight of chitosan according to various reaction time at 121°C

Reaction time(hr)	Chitosan $[\eta]$ (dL/g)	Average molecular weight(\bar{M}_v)
1.5	18.5	20,200
3.0	10.1	10,700
4.0	9.05	9,300
5.0	8.01	8,300
6.0	7.02	7,200
7.0	5.70	5,700
12	5.02	5,100

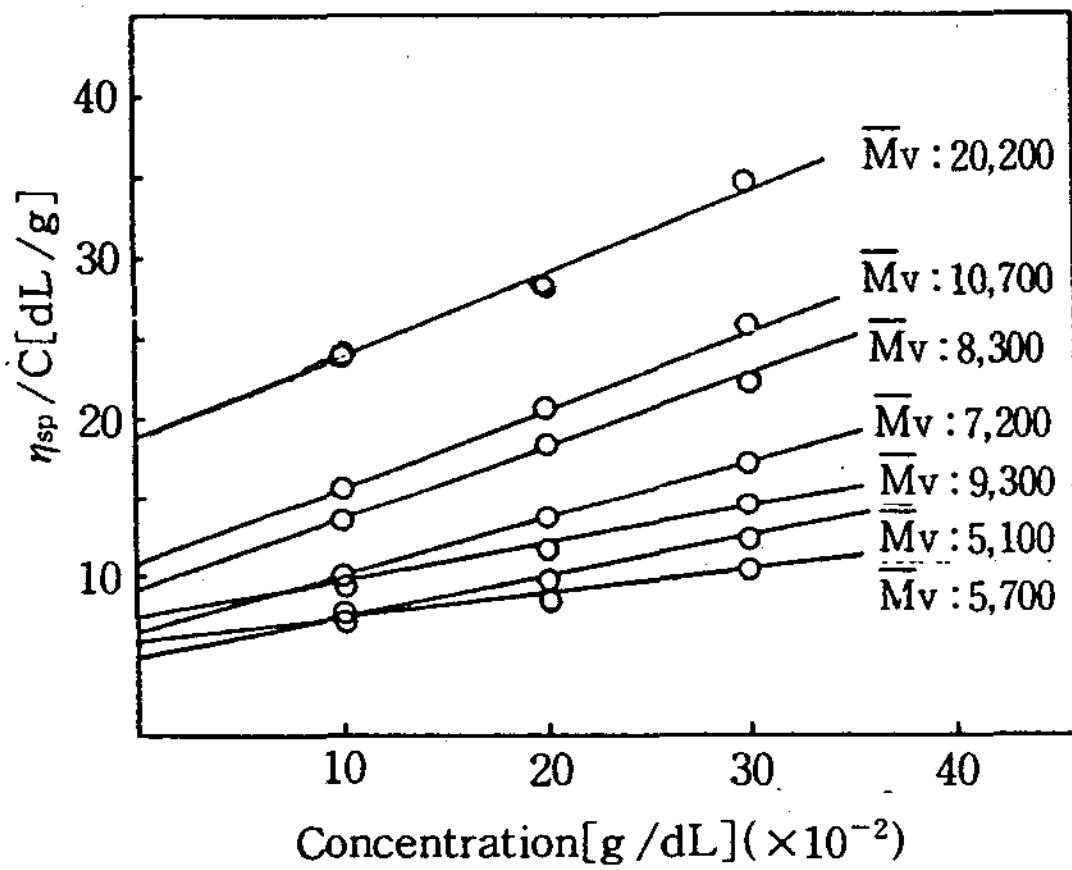


Fig. 3. Relationship between intrinsic viscosity, η_{sp} and chitosan concentration in 0.1M acetic acid+0.2M NaOH solution.

N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 경우 $1,450\text{cm}^{-1}$ 에서 chitosan에서 볼 수 없는 강한 흡수띠가 나타났다. 이러한 현상은 chitosan의 amide II 흡수띠가 소실되는 동시에 $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$ 의 흡수띠가 나타나는 것으로 이는 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 구조를 가지는 것으로 확인되었다.

2) N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt 중 황의 함량 분석

Chitin의 탈 아세틸화물인 chitosan을 여러 반응 조건하에서 이황화 탄소와 알칼리 금속하에서 반응시켜 얻은 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 황의 함량과 그 값에서의 글루코사민 단위 당 dithiocarboxy chitosan 나트륨염의 치환도를 구하여 Table 3

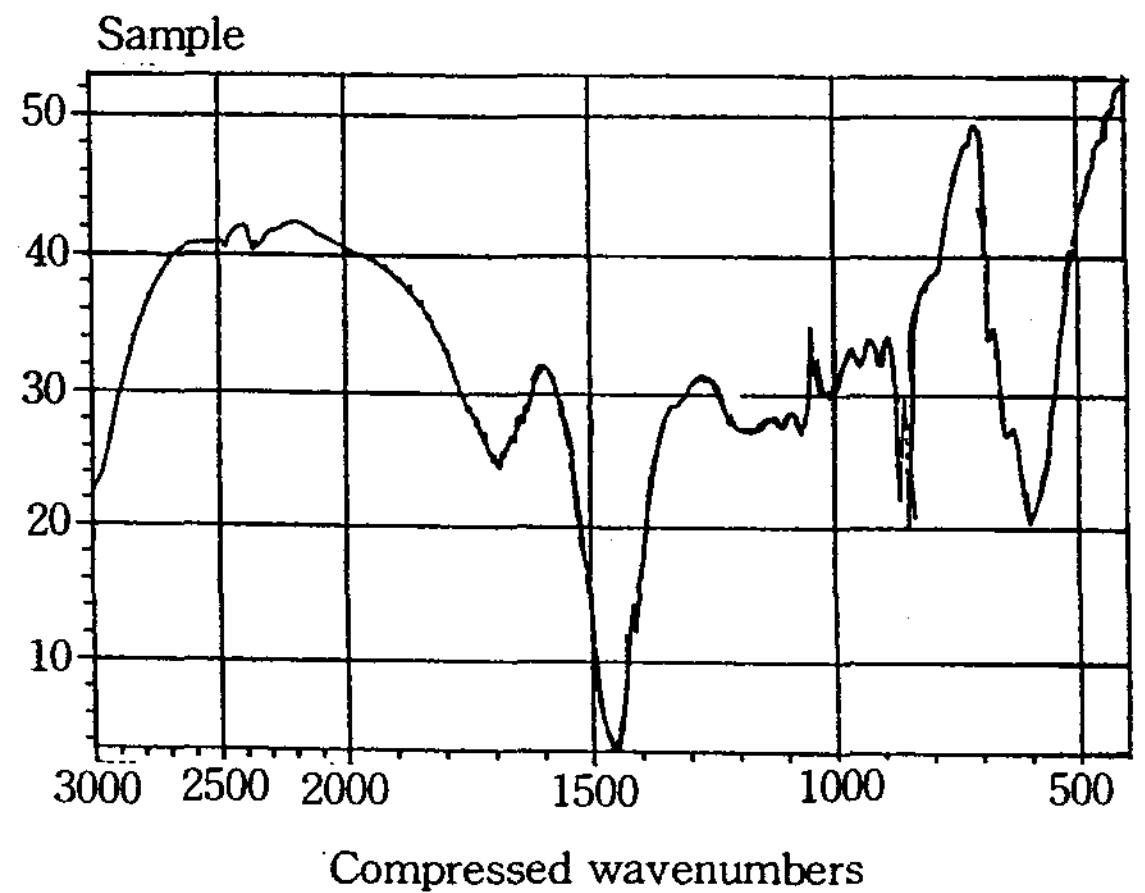


Fig. 4. FT-IR Spectrum of N-dithiocarboxy chitosan sodium salt.

Table 3. Analysis of sulfur content for N-dithiocarboxy chitosan sodium salt at 65°C reaction temperature

Compound	Chitosan		Reaction time(hr)	Content of sulfur(%)	Degree of substitution	N-dithiocarboxy chitosan sodium salt yield(%)
	Degree of deacetylation(%)	\bar{M}_v				
I	73.0	20,200	6.50	14.9	0.60	93.0
II	76.5	10,700	9.00	10.5	0.42	90.3
III	78.6	9,300	40.0	10.9	0.44	86.6
IV	79.2	8,300	7.00	12.2	0.49	92.2
V	80.6	7,200	26.0	10.2	0.41	84.2
VI	81.2	5,700	12.5	10.3	0.42	86.9
VII	82.4	5,100	10.5	14.2	0.57	83.0

에 나타내었다. 물에 불용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt 중 황의 함량은 10.2~14.9%를 얻었고, 그 값에서의 치환도를 chitosan 구성 성분인 글루코오스 단위당 0.4~0.6인 것을 얻었다.

3. 중금속 이온의 흡착

중금속 이온 표준용액 100ppm을 제조하여 250mL 삼각플라스크에 100mL씩 취하여 서로 다른 변수 즉, chitosan의 분자량, 황의 함량, pH 및 반응온도와 반응시간에 따른 변화를 주어 항온조 속에서 일정한 속도로 교반시키면서 중금속 이온의 흡착되는 정도를 유도결합 플라즈마 방출분광법으로 측정된 결과는 다음과 같다.

1) Chitosan의 분자량에 따른 중금속 이온의 농도 변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액(pH 5.6) 100mL에 탈 아세틸화도가 73~82%이고, 분자량이 5,000~20,000범위인 chitosan에서 각각 합성해

서 얻어진 물에 불용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 분말 0.3g을 첨가하고 25°C에서 45분 동안 교반시킨 후 여과해서 얻은 여액.중의 중금속 이온을 분석한 결과는 chitosan 분자량 별로 Fig. 5에 나타내었다.

그 결과 Ni²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺, Cu²⁺는 chitosan의 분자량에 별로 영향을 받지 않았으며, Cd²⁺, Zn²⁺에서는 분자량이 5,700일 때에 흡착능이 크게 나타났다.

2) 황의 함량에 따른 중금속 이온의 농도변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액(pH 5.6) 100mL에 황의 함량이 10.5~14.9%를 함유하고, 물에 불용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 각 중금속 이온에 대해서 1.2배 당량을 첨가하고 25°C에서 45분 동안 교반시킨 후 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 황의 함량별로 Fig. 6에 나타내었다.

여기서 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt와 중금속 이온의 1g 당량은 다음 식에 의하여 구하였다.

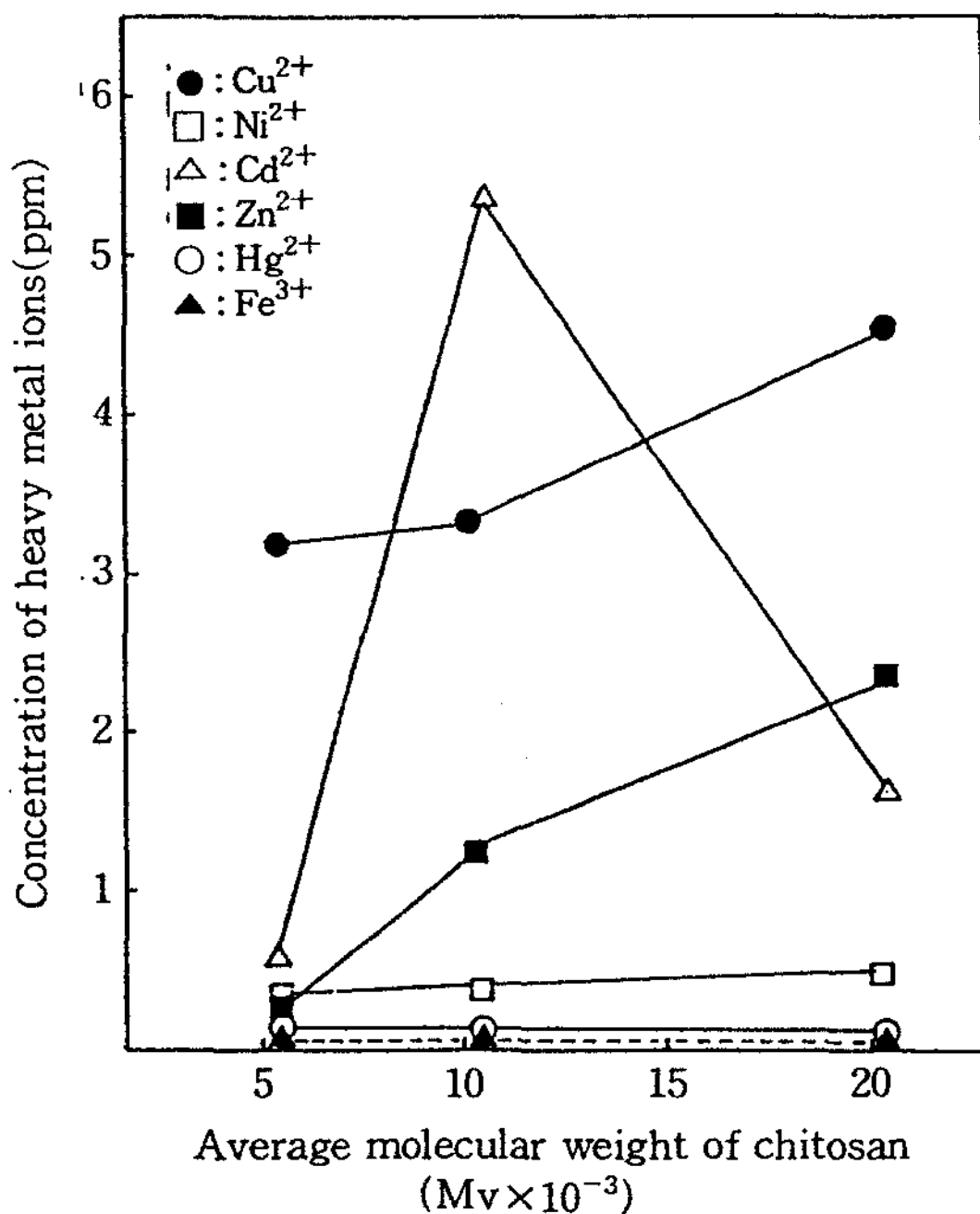


Fig. 5. Variation of heavy metal ion concentration by N-dithiocarboxy chitosan sodium salt with different average molecular weight of chitosan.

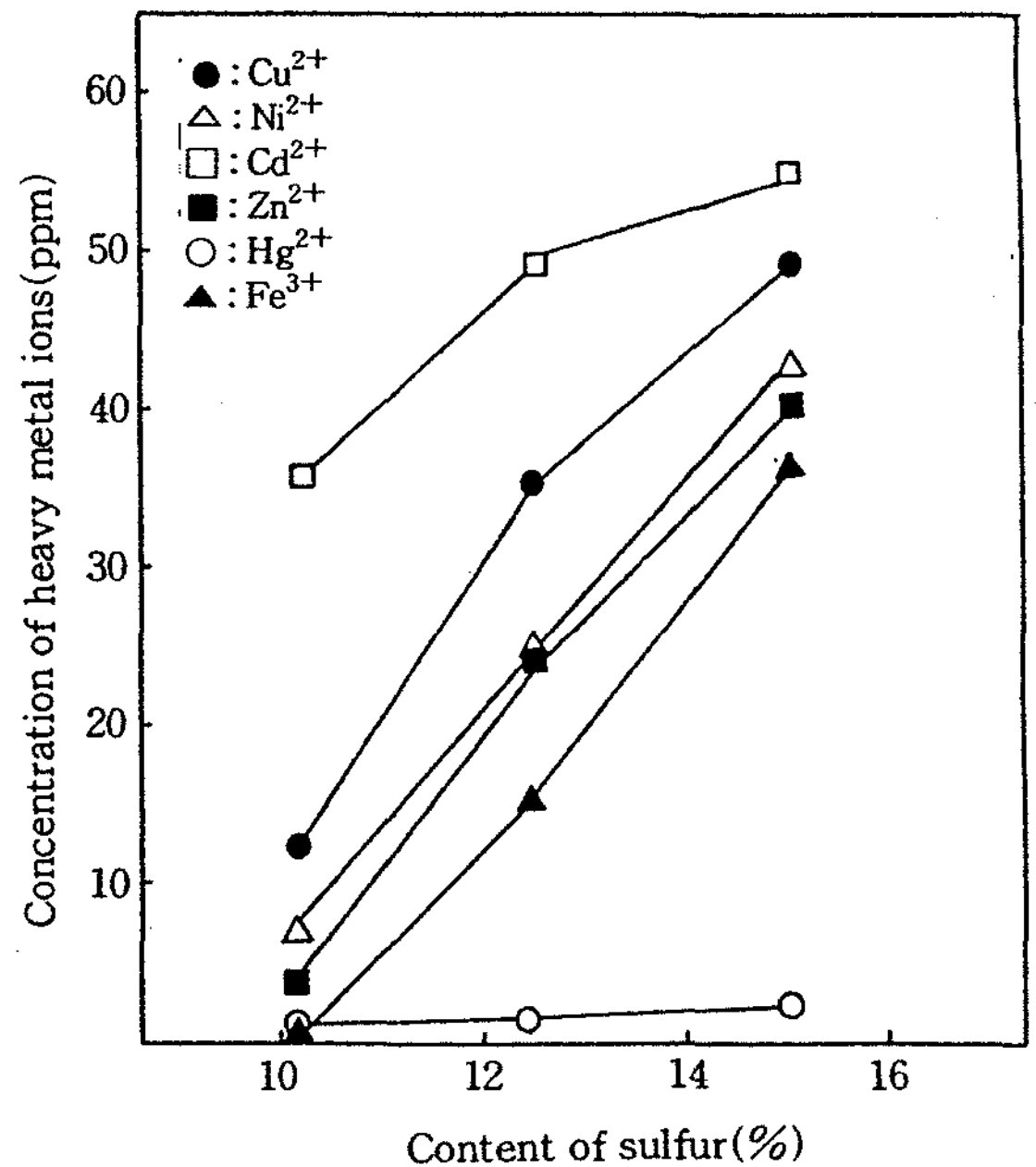


Fig. 6. Variation of heavy metal ion concentration by N-dithiocarboxy chitosan sodium salt with different content of sulfur.

N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 1g당량

$$= \frac{S \text{원자량}(32) \times 100}{S \text{의 분석치}(\%)}$$

$$\text{중금속 이온의 1g 당량} = \frac{\text{원자량}}{\text{전하수}}$$

Fe³⁺인 경우 황의 함량이 10.5%, 12.2%, 14.9%일 때 각각 0.20g, 0.17g, 0.14g의 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 첨가하였다.

따라서 황의 함량이 적을수록 상대적으로 흡착제의 양이 많아서 중금속 이온의 흡착능이 증가하였다고 생각된다.

3) 반응 시간에 따른 중금속 이온의 농도변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액(pH 5.6) 100mL에 물에 불용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt(황의 함량 10.5%, 치환도 0.42)를 각 중금속 이온에 대해서 1.2배 당량을 첨가하고 25℃에서 10~120분 동안 시간 간격을 주면서 교반시킨 후 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 반응 시간별로 Fig. 7에 나타내었다.

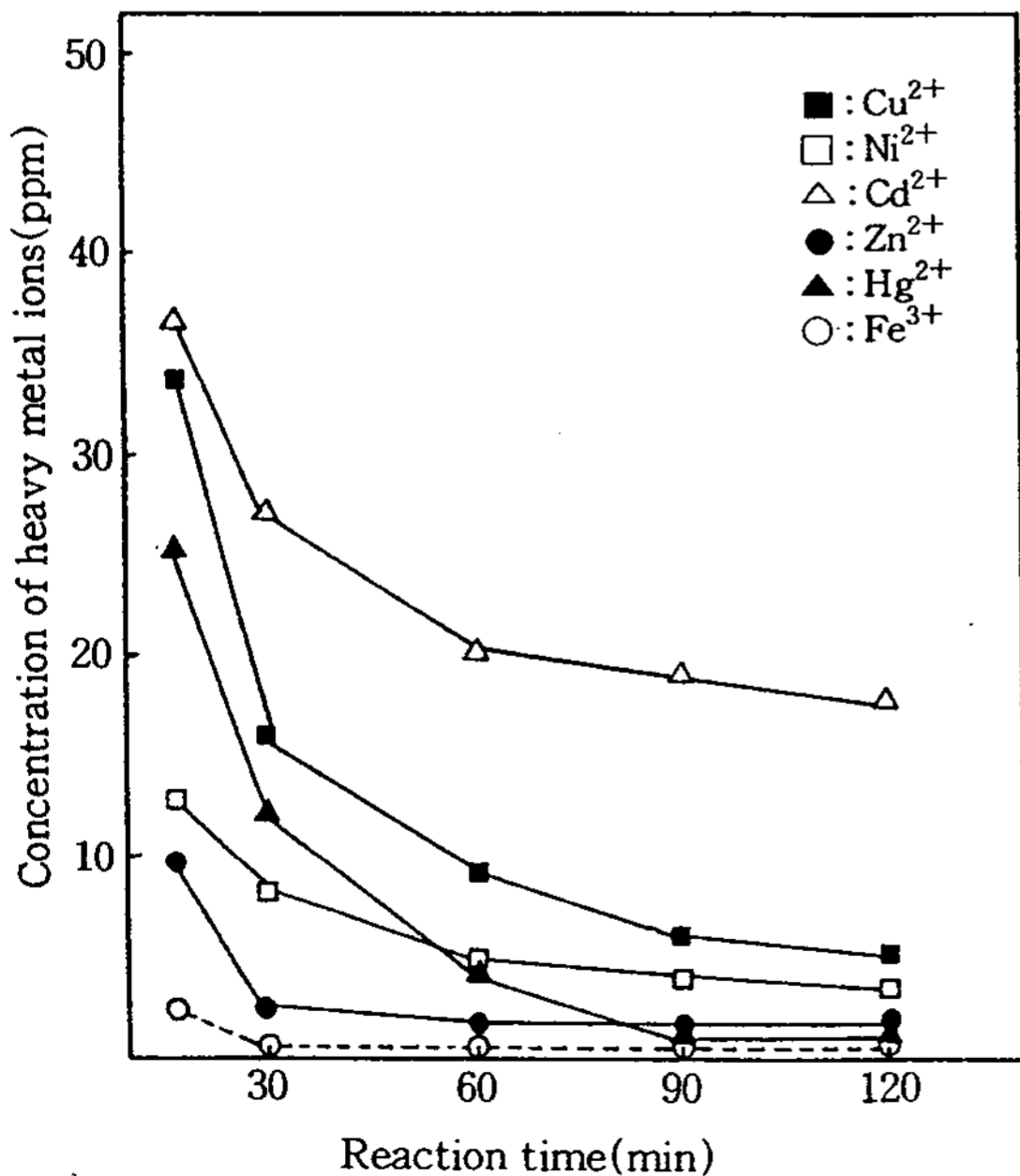


Fig. 7. Variation of heavy metal ion concentration with various reaction time.

그 결과 Fe³⁺ 경우에는 시간의 경과함에 따라 흡착능이 증가하다가 30분 이후에는 ICP-ES 검출 한계인 0.001ppm까지 떨어졌다.

그리고 Ni²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺의 경우에는 60분까지 시간이 경과함에 따라 흡착능이 증가하고, 그 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다. 단지 Hg²⁺는 60분 이후부터 ICP-ES 검출 한계인 0.012 ppm까지 떨어졌다.

4) pH에 따른 중금속 이온의 농도변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액(pH 5.6) 100mL에 물에 불용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt(황의 함량 10.5%, 치환도 0.42)를 각 중금속 이온에 대해서 1.2배 당량을 첨가하고 25℃에서 45분간 교반시킨 후 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 pH(1~10)별로 Fig. 8에 나타내었다.

pH는 흡착의 중요인자로서 pH용액에 따라 흡착에는 상당한 차이가 있다. Phosphate 완충용액에는 철 이온과 phosphate이온이 반응하여 FePO₄를 형성하여 중금속 이온 흡착에 영향을 미치므로 염산과 수산

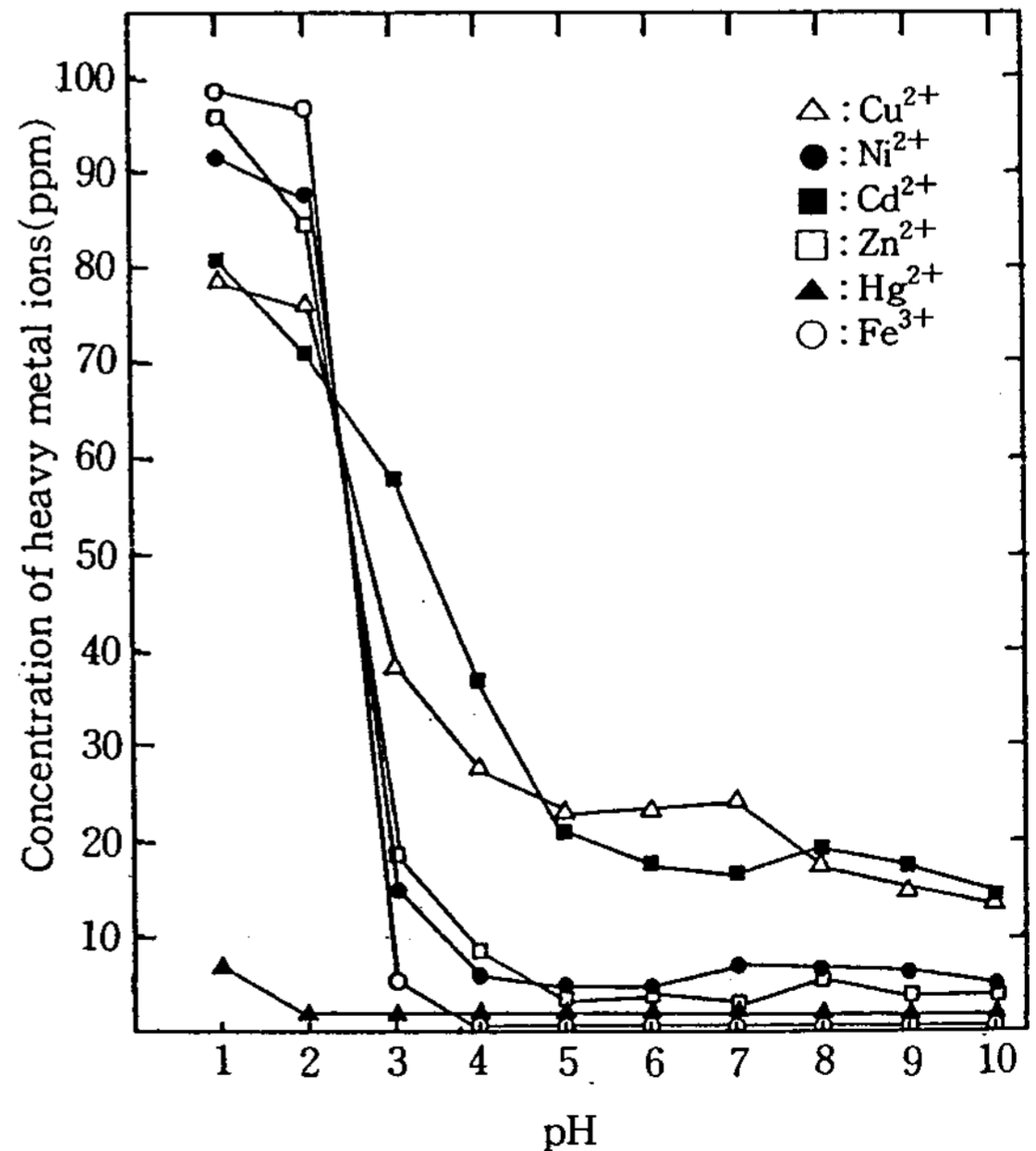


Fig. 8. Variation of heavy metal ion concentration at different pH by using N-dithiocarboxy chitosan sodium salt(S%, 10.5).

화나트륨으로 pH용액을 제조하여 사용하였다.

그 결과는 pH²⁺를 제외한 각 중금속 이온에 대해 pH가 낮아질수록 흡착능이 떨어지고, 높은 pH에서는 히드록시 이온이 중금속 이온과 수산화물 형태로 떨어지기 때문에 농도가 낮아지는 것으로 생각되고, Hg²⁺는 모든 pH에서 그리고 Cu²⁺와 Ni²⁺은 pH 4이상, Fe³⁺은 pH 3이상, Cd²⁺와 Zn²⁺은 pH 5이상에서 우수한 흡착능을 나타내었다.

5) 반응 온도에 따른 중금속 이온의 농도변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액(pH 5.6) 100mL에 물에 불용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt(황의 함량 10.5%, 치환도 0.42)를 각 중금속 이온에 대해서 1.2배 당량을 첨가하고 45분간 온도 간격을 주어 교반시킨 후 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 반응온도별로 Fig. 9에 나타내었다.

그 결과 Hg²⁺, Fe³⁺를 제외한 중금속 이온은 반응 온도가 증가할수록 중금속 이온에 대한 흡착능이 증가함을 알 수 있었고, Hg²⁺, Fe³⁺은 모든 온도에서 유도 결합 플라즈마 방출분광법 검출 한계 이하인 값을 나타내었다.

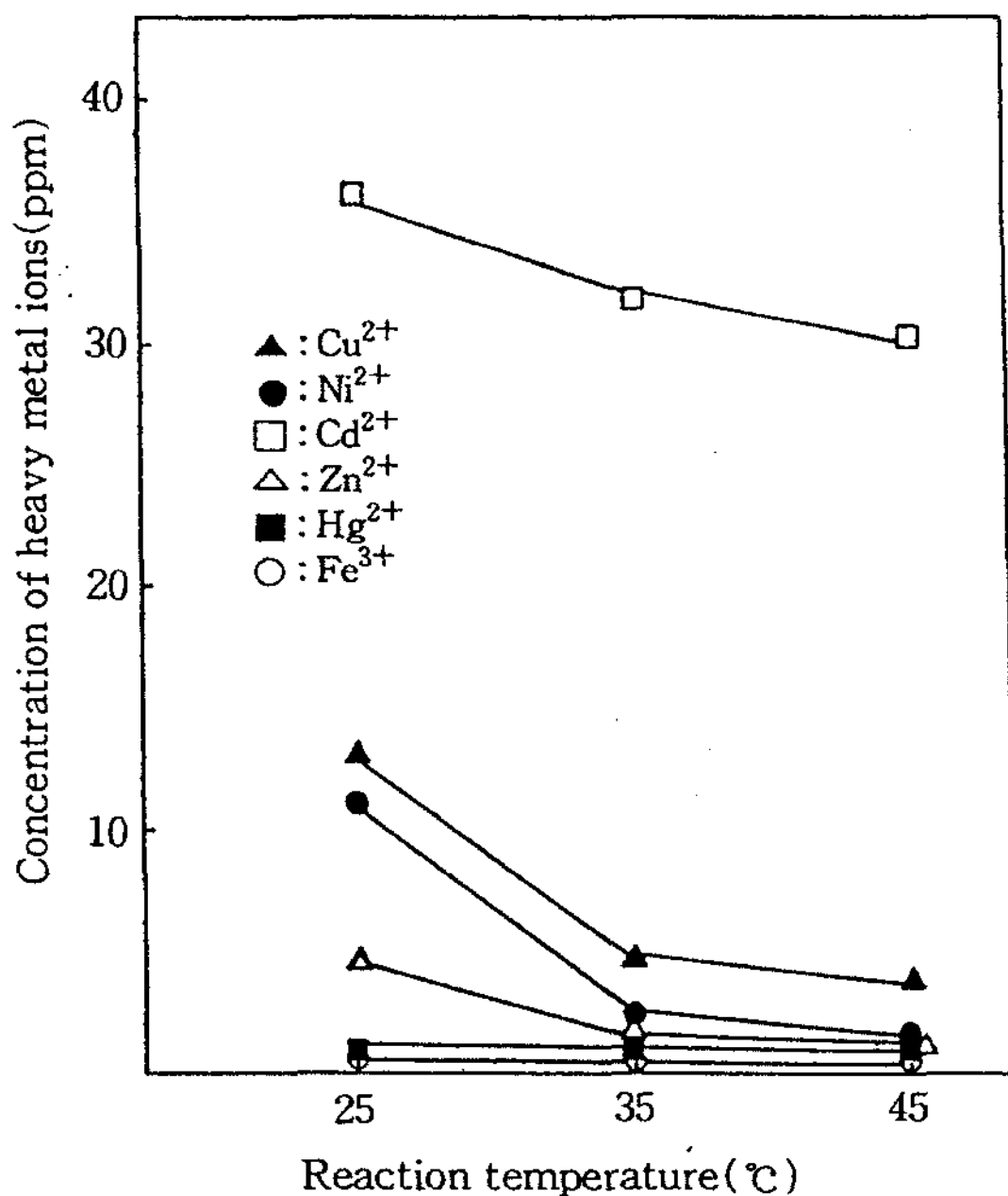


Fig. 9. Variation of heavy metal ion concentration at various reaction temperature.

6) Chitosan과 비교 실험

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액(pH 4~10.6)에 chitin과 탈 아세틸화물인 chitosan(탈 아세틸화도 76.51%, 분자량 10,700)를 중금속 이온에 대해서 1.2배 당량을 첨가하고 25°C에서 45분간 교반시킨 후 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 Fig. 10에 나타내었다.

N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt가 chitin의 탈 아세틸화물인 chitosan보다 우수한 흡착능을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 chitosan의 C-2위치에 있는 아미노기와 히드록시기에 의한 중금속 이온의 킬레이트 착물¹⁸⁾보다 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 dithiocarboxy기와 히드록시기에 의해 중금속 이온이 더 강한 킬레이트 착물을 형성하기 때문이라고 생각된다.

IV. 결 론

1) Chitin을 탈 아세틸화하여 chitosan을 얻었고, 이 chitosan을 이황화 탄소와 알칼리 존재하에서 반응시켜 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 합성

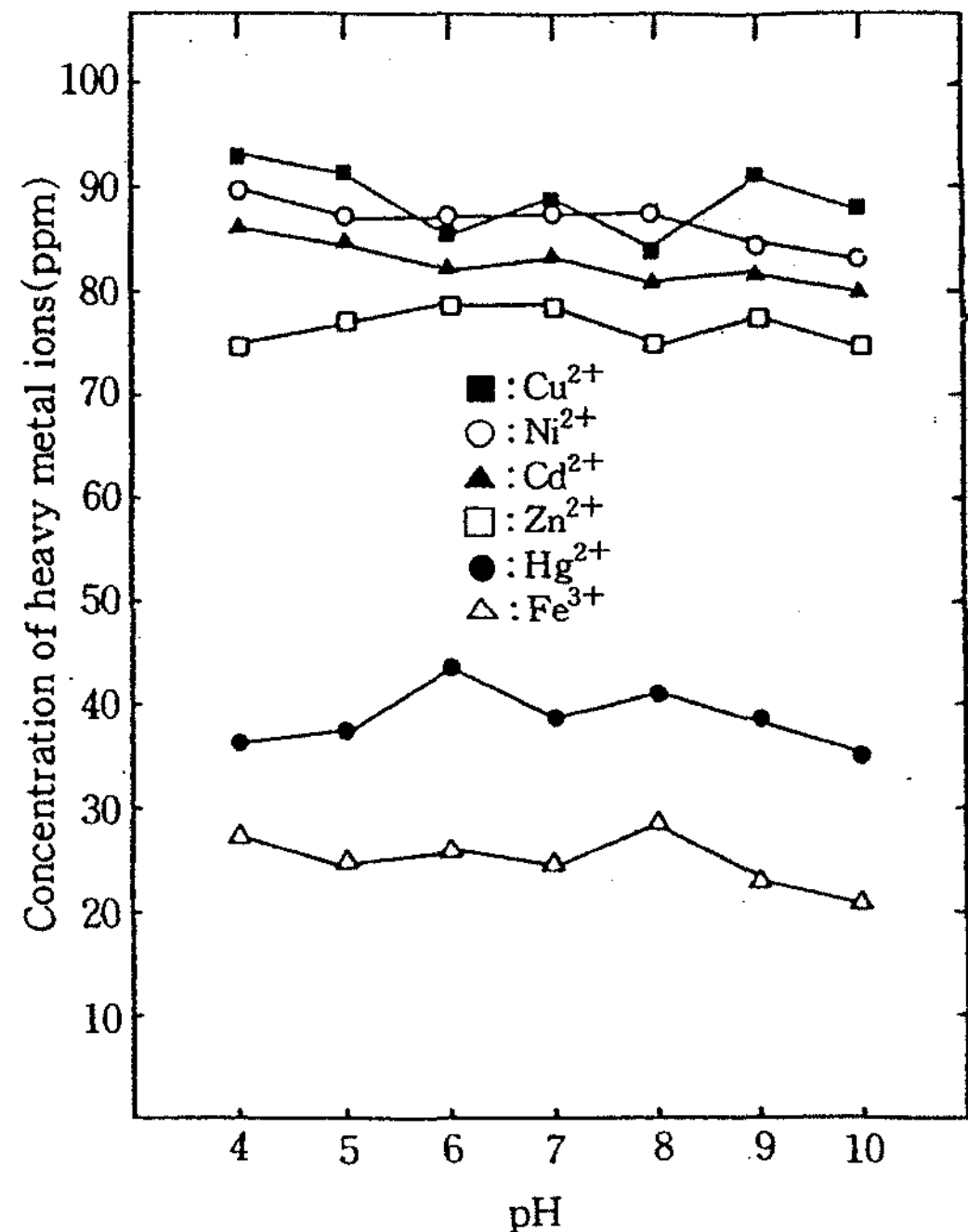


Fig. 10. Variation of heavy metal ion concentration at various pH.

하였다(수득율 83~93%).

2) Chitosan의 분자량이 5,700~20,000범위인 chitosan을 이황화 탄소와 반응시켜 얻어진 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 흡착제로 중금속 이온과 흡착 실험을 한 결과 Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 은 chitosan의 분자량에 별로 영향을 받지 않았으며, Cd^{2+} 와 Zn^{2+} 은 분자량이 5,700일 때에 흡착능이 우수하였다.

3) 반응시간에 따른 중금속 이온의 흡착능은 Fe^{3+} 인 경우에 30분까지 시간이 경과함에 따라 흡착능이 최고로 증가하였고, 그 이후에는 유도결합 플라즈마 방출분광법 검출 한계인 0.001ppm까지 떨어졌다.

Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 의 경우에는 60분까지 시간이 경과함에 따라 흡착능이 증가하였고, 그 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다. 단, Hg^{2+} 는 60분 이후부터 유도결합 플라즈마 방출분광법 검출 한계인 0.012ppm까지 떨어졌다.

4) pH에 따른 중금속 이온의 흡착능에 있어서, Hg^{2+} 는 모든 pH에서 그리고 Cu^{2+} 은 pH4 이상, Fe^{3+} 은 pH3 이상 그리고 Cd^{2+} 과 Zn^{2+} 은 pH5 이상에서 우수한 흡착능을 나타내었고, 온도에 따른 변화에서는 Hg^{2+} 및 Fe^{3+} 을 제외한 다른 중금속 이온은 반응온도가 증가할수록 중금속 이온에 대한 흡착능이 증가하였고, Hg^{2+} 와 Fe^{3+} 은 모든 온도에서 유도결합 플라즈마 방출분광법 검출 한계인 0.012ppm과 0.001ppm 이하 값을 나타내었다.

5) 여러가지 중금속 이온 Fe^{3+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 중에서 Fe^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} 의 중금속 이온은 환경보전법 시행규칙(1981. 8. 24, 보사 682호)에 표시된 환경기준 및 배수기준¹⁷⁾ 이하로 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

중금속 이온	환경보전법상 중금속 이온 배수기준	Chitosan유도체로 처리 후 중금속 이온 농도
Hg^{2+}	0.005ppm 이하	0.012ppm 이하
Cd^{2+}	0.100ppm 이하	16.84ppm
Cu^{2+}	3.000ppm 이하	13.68ppm
Zn^{2+}	5.000ppm 이하	1.787ppm
Fe^{3+}	10.00ppm 이하	0.001ppm 이하

(위 표에서 Hg^{2+} 와 Fe^{3+} 은 모든 온도에서 ICP-ES 검출 한계인 0.012ppm과 0.001ppm 이하값을 나타내었다.)

6) N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt가 chitosan보다 중금속 이온 흡착능이 월등히 우수함을 알 수 있었다.

문 헌

1. R. A. A. Muzzarelli, Chitin, Pergmen Press, Oxford, 1~2(1977).
2. R. H. Hackman, *Austr. J. Biol. Sci.*, 7. 168 (1954).
3. R. S. Whister and J. N. Be Miller, *J. Org. Chem.*, 27, 1161(1962).
5. S. T. Horwitz, S. Roseman and H. J. Blumenthal *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5046(1957).
6. A. B. Foster and R. H. Hackman, *Nature*, 180, 40(1957).
7. A. C. M. Wu and W. A. Bough, "In Proceedings of the First International Conference of Chitin /Chitosan", R. A. A. Muzzarelli and E. R. Pariser, Eds., MIT, Cambridge, MA., 88 (1978)
8. T. Sannan, K. Kurita and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, 177, 3589(1976).
9. K. H. Meyer and H. Wehrli, *Helv. Chim. Acta.*, 20, 357(1937).
10. Japan Patent, 62~266, 196(1987).
11. G. W. Rigby, U. S. Patent, 2,072,771(1936).
12. R. A. A. Muzzarelli, "Proceedings of the First International Conference on Chitin /Chitosan", Held in Boston, Massachusetts of April 11 Through 13, 406~414(1979).
13. T. Sannan, K. Kurita, K. Ogura and Y. IwaKura, *Polymer*, 19, 458(1978).
14. G. Alonso and J. M. Mieto, *J. Thermal Analysis*, 28, 189(1983).
15. G. A. F. Roberts and J. G. Domszy, *J. Biol. Macromol.*, 4, 373~377(1982).
16. R. A. A. Muzzarelli, National Chelating Polymer, Pergamen Press(1973).
17. 법전 편찬회, 82년도 대법전, p.2651, 법전출판사, 서울(1982).