

새우껍질로부터 얻어진 키토산을 이용한 중금속 흡착에 관한 연구

차 월 석[†] · 김 중 수* · 조 배 식** · 김 중 균***

조선대학교 공과대학 화학공학과, *익산대학 화학공학과,
광주광역시 보건환경연구원, *익산대학 식품공학과
(1997년 12월 8일 접수, 1998년 4월 10일 채택)

A Study on the Adsorption of Heavy Metals by Chitosan Obtained from Shrimp Shell

Wool-Suk Cha[†], Jong-Soo Kim*, Bae-Sick Cho**, and Chong-Kyun Kim***

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chosun Univ., Kwangju 501-759, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Iksan National College, Chonbuk 570-752, Korea

**Health and Environment Institute, Kwangju 502-240, Korea

***Dept. of Food Eng., Iksan National College, Chonbuk 570-752, Korea

(Received December 8, 1997; accepted April 10, 1998)

요 약: 새우껍질로부터 얻어진 키토산을 이용하여 중금속 흡착상태를 알아 보기 위해 Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺ 등의 중금속을 pH변화, 최적 pH에서 시간변화시킨 후 원자 흡광 광도계로 분석한 결과는 8개 중금속들의 최적 흡착율에 대한 pH는 7.0~9.0 범위이었으며, 최대의 흡착시간은 Fe²⁺가 15분, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺가 25분임을 알 수 있었다. 또한 키토산에 의한 중금속들의 흡착된 량의 순서는 Fe²⁺ > Cu²⁺ > Pb²⁺ > Zn²⁺ > Cd²⁺ > Mn²⁺ > Ni²⁺ > Cr⁶⁺ 순으로 나타났다.

Abstract: Experimental investigation on the adsorption of heavy metal compounds as Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺ using chitosan was carried out. The adsorption of each component of heavy metal compounds was measured by Atomic Absorption apparatus. The range of optimum pH for the removal rates of heavy metal compounds was found pH 7.0~9.0. The maximum time for the removal rate of Fe²⁺ was observed about 15 min. The maximum time for the removal rates of Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ and Cr⁶⁺ was observed about 25 min. The adsorption rates of heavy metal compounds by chitosan have been found in the order of Fe²⁺ > Cu²⁺ > Mn²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cr⁶⁺.

Key words: Heavy Metal Compounds, Removal Rates, Optimum pH, Maximum Time

1. 서 론

최근에 산업사회의 급진적인 발전에 따라 대량생산, 대량소비로 인한 폐기물의 증가와 이들의 재활용 문제가 큰 관심사로 대두되고 있다. 그중의 하나를 살펴보면 바다가재, 게, 새우 및 민물새우 등의 갑각류를 이용한 식품의 선호도가 높아지고 이들 갑각류껍질들이 대량 폐기되고 있으며, 이들 껍질속에는 키토인이라는 중요성분을 내포하고 있고, 키토인은 셀룰로오스 다음으로 지구상에 풍부하게 존재하는 천연고분자로서 해양 무척추동물, 절지동물, 균류, 조류 등에 의해 연간 1×10⁹ 톤 정도로 생합성되는 것으로 추산되고 있다[1]. 현재 폐수처리, 식품공업, 화장품, 의약품, 섬유공업등의 산업에서 이용되는 키토인은 주로 갑각류중 게와 새우껍질에서 얻어지며 껍질에는 13~15%, 새우껍질에는 14~27%의 키토인이 함유되어 있다. 그리고 전세계적으로 40여 회사에서 키토인 또는 키토인 유도체를 생산하고 있다[2-5]. 또한 이것은 Hackman[6] 분리공정에 의해 얻을 수 있으나 단백질 및 탄산칼슘과 강하게 결합되어 있고 원료의 종류와 생산지에 따라 키토인의 함량이 상당히 다르므로 효율적인 분리방법을 개발할 필요가 있다. 개발된 방법중에 산

과 알칼리로 키토인을 분리하는 방법이 가장 경제적인 것으로 알려져 있으며 또한 키토인을 유용하게 이용할 수 있다는 많은 연구결과가 계속해서 발표되고 있다[7-9].

키토인[poly-β(1,4)-N-acetyl-D-glucosamine]은 섬유상의 중합체로서 직선상에 연결되어 있는 천연고분자로 glucose 잔기중 C₂의 수산기(C₂-OH)가 아미노아세틸기로 치환되어 있다. 그러므로 키토인은 셀룰로오스 유도체로 간주될 수 있음에도 불구하고 물, 묽은 산, 저온에서의 알칼리, 그밖에 대부분의 유기용매에 용해가 되지 않고 enzyme chitinase 및 lysozyme에 의해 분해되는 등 용해성과 화학적 성질에서 현격한 차이를 보이는데 그 이유는 키토인분자 내의 아미노아세틸기의 강한 미셀구조 때문으로 알려져 있다[10]. 이러한 이유로 셀룰로오스나 전분에 비교하여 연구가 저조한 실정이며 deacetylation[11,12], glucoylation[13], sulfonation[14], nitration[15], cyanoethylation[16], acylation[6] 등 키토인유도체의 개발 및 응용을 위한 노력이 다각적으로 모색되고 있다.

Minke와 Blackwell[17]은 키토인을 결합각에 따라 α, β, γ의 고분자형태로 구분 했는데 α-form은 주로 갑각류나 곤충류같은 절지동물에서 많이 발견된다. 그 구조는 이웃하는 키토인사슬들이 반대방향으로 규칙적 배열을 이루고 있으며 같은 사슬의 C₃-OH 결합과 서로 다른 사슬들의 C₅의 CO와 NH가 수소결합을 이루어 매우

† 주 저자 (e-mail: wscha@iczla.chosun.ac.kr)

안정되어 있어 가장 많이 존재한다[18]. 이와는 달리 갑오징어 뼈 등에서 발견되는 β-form은 이웃하는 두 사슬이 α-form처럼 직접 결합되어 있기 보다는 물 분자가 사이에 존재하는 형태로 결합되어 있다. γ-form은 투구 뿔뿔이에 존재하며 3개의 사슬이 가운데에 있는 chain을 중심으로 반대 방향으로 나열되어 있다[19]. 그리고 키틴을 알칼리로 처리하여 얻어진 키토산[poly β-(1→4)-2-amino-2-deoxy-D-glucan]은 키틴의 아세틸 아미노기가 탈아세틸화된 물질로서 질소함량 7% 이상을 함유한 키틴의 알칼리 분해산물이다.

셀룰로오스의 수산기와 더불어 반응성이 좋은 아민기가 있어 2N-포름산, 2N-아세트산 등에 녹고 질산, 염산등에 의해 일부 분해하며 녹는등 키틴과는 다른 성질을 보여주고 있다[20]. 이러한 용해성 및 그 분자내에 다른 형태의 화학결합이 보다 용이한 기능성 고분자인것을 고려하면 효용가치가 광범위하리라 기대되며 실제로 어느 정도 그 가치를 인정받고 있다[21].

인체에 대한 동물 임상 실험결과 키틴이 인체에 무해하며[22,23], 항체가 형성되지 않아 부작용이 없고, 또한 저 지질혈증(hypo-lipidemic), 저 콜레스테롤혈증의 활성(hypocholesterolemic activity)[24,25]이 있다는 등 의료계에서 그 효용성이 알려져 의료용 신소재 및 의약용으로 많은 연구[26]가 진행되고 있는데 그 대표적인 것은 다음과 같다. 방합사, 인공피부[27], 항혈전제[28], 인체내 약물투여의 새로운 방법인 약물전달시스템[29], 충치예방제[30], 제산제[31], 항종양제[28], 면역부활제[28] 등이 있다. 또한 chitinase에 의해 키틴을 가수분해시키면 single cell protein (SCP)의 배지로써 사용할 수 있어 키틴을 유용하게 이용하기 위한 chitinase의 생산에 관한 연구[32,33]도 이루어지고 있다. 키틴은 여러 가지 유기산을 흡착하는 성질이 있는 것으로 알려져 커피 제조산업에서 추출중의 caffeic acid[31]로 이용되며 색소에 대한 흡착효과에 대하여 Watkins[34] 등은 FD & C Red No.40을 이용하여 pH 2-7에서 키틴과 안정하게 결합한다는 사실을 보이므로써 good dye에 대한 비흡수성 전달체로서의 그 이용성을 제시하였다. Aniline naphthionic acid와 congo red등은 키틴의 아세트아미드기의 교환 메카니즘에 의해 흡착이 이루어진다고 하였는데[35] 이에 대한 동물실험 결과 인체에는 큰 영향을 미치지 않는것으로 보고되었다. 이외에도 키틴막은 calcium alginate gel과 같은 물성으로 제조되어 식품의 식용이 가능한 포장재로 이용될 수 있을 뿐만 아니라 사용이 가능하다는 것이 제시되었고[36-38], 900 °C 이상으로 열분해시키면 여러 가지 pyranzines이 생성되는데 이것은 식품의 향료로서 코코아 등의 볶음취에 기여하는 향이기도 하여 향강화제로써 이용가능한 것으로 알려져있다[39,40].

이와 같이 폐자원 재활용이라는 측면에서 키틴을 여러 가지 방법으로 처리하여 만든 키토산을 이용한 중금속처리에 관한 연구들이 여러 가지로 진행되어지고 있다.

본 연구에서는 환경 및 식품분야에 활용하고자 새우껍질에서 얻은 키틴을 알칼리로 처리하여 만든 키토산으로 중금속원소인 Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Cr⁶⁺ 등 8종류에 대한 경시변화와 pH 변화에 따른 흡착 경향성 및 상관관계를 검토하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 기기

새우는 중하 (Panaus:aponicus BATE, 생산지: 전남 영광)로 6~9월경에 생산된것을 자연 건조시킨 후 약 50~60 mesh 정도로 분쇄하여 전처리를 한다음 흡착재료로 사용하였다. 또한 시약으로는 hydrochloric acid (35%, GR), sodium hydroxide (96%, GR), acetic acid (99.7%, GR), ammonia solution (28%, GR) 등은 순정

화학(주)제품, ammonium acetate (97.0%, GR)은 Daia. Kobans제품, ammonium chloride (99.0%, GR)은 약리화학(주)제품을 사용하였고, 중금속표준용액 (chromium: K₂Cr₂O₇ in 0.02N-HCl, copper: CuCl₂ in 1N-HCl, cadmium: CdCl₂ in 1N-HCl, lead: Pb(NO₃)₂ in 1N-HNO₃, zinc: Zn(NO₃)₂ in 1N-HNO₃, manganese: MnCl₂ in 1N-HCl, nickel: NiCl₂ in 1N-HCl, iron: FeCl₂ in 1N-HCl)은 Junsei chemical Co. LTD제품을 사용하였다. 측정에 사용된 기기로 원자흡광광도계 Varian Spectra AA300, Australia를 사용하였다.

2.2. 키틴의 제조

해양성 폐기물에서 수거된 새우껍질에는 천연고분자 키틴 물질 이외에도 protein, CaCO₃, pigment 등과 함께 존재하기 때문에 Hackman[6]법에 의해 분리하였다. 먼저 실온에서 2N-HCl 수용액에 12시간 동안 침적시켜 CaCO₃을 용출시키고 잔여 물질을 80 °C에서 진공건조 (4 mmHg)시켜 이를 분쇄한 다음 다시 2N-HCl 수용액에서 24시간 동안 실온에서 처리하고 증류수로 충분히 세척한 후에 4%-NaOH 수용액으로 15 °C 이하에서 탈아세틸화가 일어나지 않도록 24시간 동안 처리하여 단백질을 제거하고 증류수로 세척한다. 이와 같은 과정을 3회 반복 처리한 후 3% H₂O₂-1N HCl 수용액으로 실온에서 6시간 동안 나머지 색소를 산화처리, 알칼리 처리를 한 후에 증류수로 씻은 다음 건조된 순백색의 키틴을 ball mill로 갈아 100~200 mesh의 키틴분말을 얻고 증류수, 에탄올 및 에테르 등의 순서로 처리하여 진공건조 (4 mmHg)하였다.

수득율: 34%, mp: 93 °C

2.3. 키토산의 제조

키틴 분말시료 40 g을 47%-NaOH 400 mL로 110 °C에서 3시간 동안 탈아세틸화 반응을 시키고 증류수로 세척하였다. 이와 같은 과정을 3회 더 반복하여 탈아세틸화도를 높였다. 반응 후 증류수로 충분히 씻어 알칼리를 제거하고 에탄올, 에테르 등의 순서로 처리하여 80 °C에서 진공건조 (4 mmHg)하여 키토산을 얻었다.

수득율: 73%, mp: 88 °C

2.4. 키틴의 탈아세틸화도 측정[41]

키토산은 일칼리처리에 의한 키틴의 탈아세틸화의 정도에 따라서 용해도 특성이 다르다. 키틴의 탈아세틸화를 결정하는 방법은 다음과 같다. 제조된 키토산을 0.7% 무수 초산에 용해하여 얇은 필름으로 만든 다음 필름내부에 잔존하는 초산을 제거하기 위하여 0.1N-NaOH수용액에 6시간 동안 침적하고 증류수에 8일간 방치한 후 건조시켜 IR spectroscopy에 적용시켜서 1655 cm⁻¹의 아미드와 3450 cm⁻¹의 히드록시기 피크를 측정하여 탈아세틸화도를 구하였다. 이때 다당류의 N 위치에서 아세틸화가 상당히 높으면 A₁₆₅₅/A₃₄₅₀ 비율은 1.33이다. 만약 다당류의 N 위치의 아세틸기가 모두 탈아세틸화가 되었다면 이 값은 0으로 수렴한다. 따라서 아세틸화된 아민기의 퍼센트(%)는 다음식에 의해서 구할 수 있다.

$$\text{탈아세틸화도}(\%) = (A_{1655}/A_{3450}) \times 1/1.33 \times 100$$

2.5. FT-IR spectrophotometer의 측정

건조된 키틴 및 키토산을 KBr과 혼합하여 미세 분말로 만들고 이를 압착하여 KBr disk plate로 만들었다. 그리고 파장 길이는 4000~500 cm⁻¹ 범위 내에서 감도는 80으로 고정하여 측정 하였다.

2.6. 키토산의 중금속 흡착율 측정

일정 농도의 중금속을 포함한 반응기에 키토산 1±0.01 g을 가하여 각 반응기 중의 pH가 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0가 되도록 조절하고 교반기를 이용하여 30분간 교반 (120 rpm)

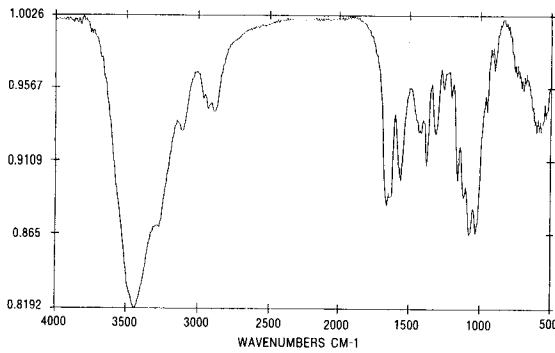


Figure 1. FT-IR spectrum chitin.

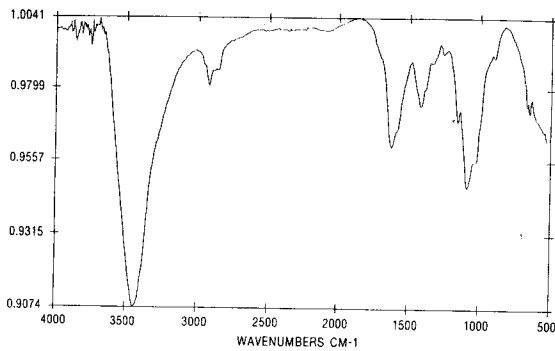


Figure 2. FT-IR spectrum chitosan.

시켜 여과한 다음 50 mL 시험용액을 취하여 보건사회부 식품공전에서 규정한 습식분해법중 황산-질산법에 따라 조제하여[42] 원자흡광광도계를 사용 3회 반복 시험하여 중금속 흡착율을 측정하였으며, 중금속 흡착율이 제일 높은 pH에서 1분, 3분, 5분, 10분, 15분, 25분간 같은 조건으로 교반시켜 중금속 흡착율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 키토산의 제조확인

해양성 폐기물인 새우껍질을 수거하여 Hackman 방법[6]에 의거 순백색의 키토산을 단리하였다. 이 키토시료를 47% NaOH로 탈아세틸화시켜 순백색의 키토산을 합성 후 Figure 1의 키토산과 Figure 2의 키토산에 대한 FT-IR spectrum을 비교하여 그 합성여부를 확인하였다. 키토산은 952 cm⁻¹에서 CH₃ wagging 흡수피크와 1655 cm⁻¹에서 C=O결합 stretching 흡수피크를 나타내었다. 키토산에서는 그 흡수피크가 약하게 관측되었고 키토산의 1550 cm⁻¹의 NH bending 흡수피크만 1552 cm⁻¹에서 NH₂ 흡수피크가 남아 있어 탈아세틸화가 진행되어 키토산이 합성되었음을 확인하였으며 탈아세틸화도는 84%였다. 키토산의 3250 cm⁻¹와 3090 cm⁻¹ 부근의 NH stretching에 의한 흡수피크가 키토산인 경우에는 약해졌는데 이런 현상은 탈아세틸화에 따른 C=O결합과 NH결합사이에 작용하는 수소결합력차이때문이라고 판단된다.

3.2. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Fe²⁺의 흡착

Figure 3에서 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1±0.01 g을 주입하여 실험한 결과 최적 pH는 8.60 부근이었고 이때 제거율은 99.68%로서 매우 높은 흡착율

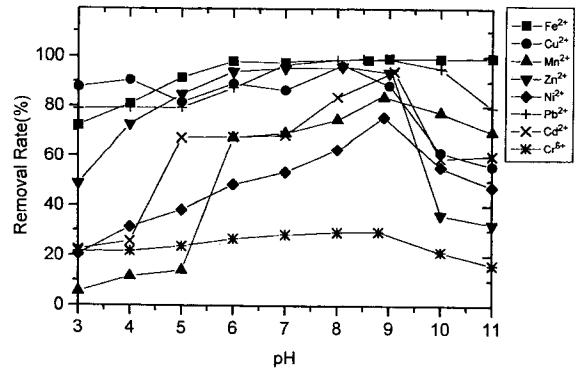


Figure 3. Removal rates of heavy metals by chitosan according to pH changes at 5 g/mL of initial heavy metal concentrations.

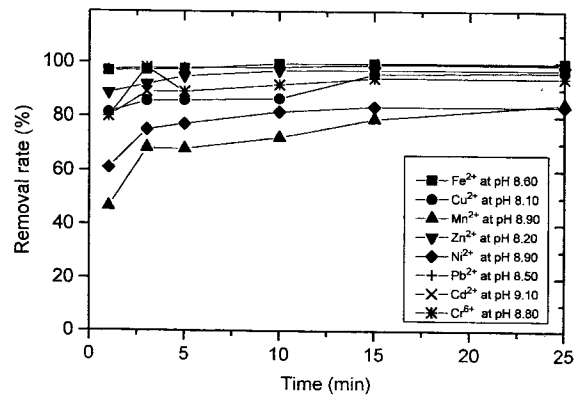


Figure 4. Removal rates of heavy metals by chitosan according to time changes with optimum pH at 5 g/mL of initial heavy metal concentrations.

을 나타냈다. 그리고 전체적으로 산성보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈고, 김[43] 등의 키토산 유도체들에서의 Fe²⁺ 제거율 99%와 비교할 때 본 실험치 99.68%는 0.68%정도 더 높은 값을 알 수 있었고 다소 양호한 결과이었다.

최적 pH 8.60에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 15분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 99.72%로 대단히 높은 흡착율을 나타냈다.

3.3. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Cu²⁺의 흡착

Figure 3에 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1±0.01 g을 주입하여 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과 최적 pH는 8.10 부근이었고 이때 제거율은 96.30%로서 매우 높은 흡착율을 나타냈다. 그리고 전체적으로 산성보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈고, 김[43]에 의한 보고치 84~97.5%로 제거된 값과 비하여 본 실험치 96.3%는 김[43]의 84%보다는 12.3% 정도 더 높았고 97.5%보다는 1.2% 정도 낮았으나 대체적으로 양호한 결과임을 알 수 있었다.

최적 pH 8.10에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 25분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 99.64%로 대단히 높은 흡착율을 나타냈다.

3.4. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Mn^{2+} 의 흡착

Figure 3에 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1 ± 0.01 g을 주입하여 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과 최적 pH는 8.90 부근이었고 이때 제거율은 83.72%로서 높은 흡착율을 나타냈다. 그리고 전체적으로 산성 보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈다.

최적 pH 8.90에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 25분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 84.69%로 높은 흡착율을 나타냈다.

3.5. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Zn^{2+} 의 흡착

Figure 3에 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1 ± 0.01 g을 주입하여 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과 최적 pH는 8.20 부근이었고 이때 제거율은 96.11%로서 매우 높은 흡착율을 나타냈다. 그리고 전체적으로 산성 보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈다.

최적 pH 8.20에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 25분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 97.24%로 대단히 높은 흡착율을 나타냈다.

3.6. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Ni^{2+} 의 흡착

Figure 3에 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1 ± 0.01 g을 주입하여 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과 최적 pH는 8.90 부근이었고 이때 제거율은 75.86%로서 양호한 흡착율을 나타냈다. 그리고 전체적으로 산성 보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈다.

최적 pH 8.90에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 15분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 83.68%로 높은 흡착율을 나타냈다.

3.7. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Pb^{2+} 의 흡착

Figure 3에 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1 ± 0.01 g을 주입하여 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과 최적 pH는 8.50부근이었고 이때 제거율은 99.16%로서 매우 높은 흡착율을 나타냈다. 그리고 전체적으로 산성 보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈고, 김[43] 등에 의한 보고치 95%와 비교하였을때 4.16% 정도 더 많이 제거되었음을 알 수 있었다.

최적 pH 8.50에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 25분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 99.26%로 대단히 높은 흡착율을 나타냈다.

3.8. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Cd^{2+} 의 흡착

Figure 3에 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1 ± 0.01 g을 주입하여 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과 최적 pH는 9.10 부근이었고 이때 제거율은 94.28%로서 매우 높은 흡착율을 나타냈다. 그리고 전체적으로 산성 보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈다.

최적 pH 9.10에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 25분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 94.23%로 대단히 높은 흡착율을 나타냈다.

3.9. pH의 변화와 최적 pH에서 시간 변화에 따른 Cr^{6+} 의 흡착

Figure 3에 나타낸 바와 같이 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0, 11.0으로 변화시키면서 중금속 초기농도 5 mg/L을 주입하고 처리한 키토산을 1 ± 0.01 g을 주입하여 실험한 결과를 나타내었다. 이 결과 최적 pH는 8.80 부근이었고 이때 제거율은 29.58%로서 매우 낮은 흡착율을 나타냈다. 그리고 산성보다는 알칼리성에서 더 높은 흡착율을 나타냈고, 김[43] 등에 의한 보고치 13%와 비교하였을때 16.58%정도 더 많이 제거 되었지만 전체적으로는 현저히 적은 제거율을 보였다.

최적 pH 8.80에서의 흡착시간관계를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 본 바와 같이 초기 25분 경과 후에 최대치였고 이때 흡착율은 30.32%로 낮은 흡착율을 나타냈다.

4. 결 론

새우껍질의 키토산을 화학적 처리하여 얻어진 키토산으로 중금속 흡착상태를 알기 위해 중금속으로 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} 등 8종을 사용하여 pH변화, 시간변화에 따른 결과는 8개 중금속들의 pH범위는 산성 보다는 알칼리성에서 흡착율이 일반적으로 높은 경향을 보였으며, 최적치는 대부분 pH 7.0~9.0 범위였다.

중금속과 키토산과의 반응 시간 최대치는 반응실시 후 Fe^{2+} 가 15분, Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{6+} 가 25분경과 후로 나타났다.

중금속들의 키토산에 대한 흡착율을 보면 Fe^{2+} 가 99.72%로 가장 높았고, Cu^{2+} 가 99.64%, Pb^{2+} 가 99.26%, Zn^{2+} 가 97.24%, Cd^{2+} 가 94.33%, Mn^{2+} 가 84.69%, Ni^{2+} 가 83.68%, Cr^{6+} 가 30.32%로 나타났다.

감 사

본 연구는 1955년도 조선대학교 학술연구 지원비에 의해 수행된 연구 결과의 일부이며, 본 연구를 지원하여 주신 조선대학교에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 조정숙, 한정준, 이철호, *Korea J. Food Sci. Technol.*, **24**, 574 (1992).
2. R. A. A. Muzzarelli, "Nature Chelating Polymer," Pergamon, New York, 33(1977).
3. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin," Pergamon, New York, 54(1977).
4. K. Kurida, *化學の 領域*, **35**, 927(1981).
5. W. M. Hou, S. Miayzaki, M. Takada, and T. Komia, *Chem. Pharm. Bull.*, **33**, 3986(1985).
6. R. H. Hackman, *Austr. J. Biol. Sci.*, **7**, 168(1954).
7. Q. H. Penisiton and E. L. Johnson, U.S. Patent 3,533,940 (1970).
8. K. Shimahara and T. Takiguchi, *Methods Enzymol.*, **161**, 417(1988).
9. 정동근, 장현기, *최신 식품분석법*, 삼중당, (1973).
10. G. W. Rigby, U. S. Patent, 2,072,771(1936).
11. K. Kurida, T. Sannan, and Y. Iwakura, *Makromol. Chem.*, **178**, 3197(1977).
12. 千手諒一, 沖増啓, *農化*, **23**, 432(1950).
13. T. Miyazaki and Y. Matsushima, *Bull. Chem. Soc.*, **41**, 2723 (1968).

14. M. L. Wolfrom, G. G. Maher, and A. Chaney, *J. Org. Chem.*, **23**, 1990(1958).
15. K. Kaifu, N. Nishi, and T. Komai, *Poly. J.*, **13**, 214(1981).
16. K. Kaifu, N. Nishi, and T. Komai, *Poly. Sci.*, **19**, 2351(1981).
17. R. Minke and J. Blackwell, *J. Mol. Biol.*, **120**, 167(1978).
18. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin," Pergamon, 46(1977).
19. K. M. Rudall and W. Kenchington, *Biol. Rev.*, **48**, 594(1973).
20. C. Jeuniaux, *Arch. Intern. Phys. Biochem.* **72**, 329(1964).
21. F. G. Pearson, R. H. Marchessault, and C. Y. Liang, *J. Poly. Sci.* **43**, 101(1960).
22. D. R. Landes and W. A. Bough, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **15**, 55(1976).
23. W. A. Bough and D. R. Landes, *J. Dairy.*, **59**, 1874(1976).
24. J. J. Nagyvary, J. D. Falk, M. L. Hill, M. L. Schmidt, A. K. Wilkins, and E. L. Bradbury, *Nutrition Reports Int.*, **20**, 677(1979).
25. M. Sugano, T. Fujikawa, Y. Hiratsuji, K. Nakashima, N. Fukuda, and Y. Hasegawa, *Am. J. Din. Nutr.*, **33**, 787(1980).
- 26.鈴木茂生,月刊フードケミカル,キケン,キトサソの醫藥への應用キケン,キトサソおよびそのオリゴ糖の免疲活作用について,食品化學新社,47(1987).
- 27.木船肱爾,月刊フードケミカル,キケン,キトサソの生體敵合材料としての利用,食品化學新聞社,87(1987).
- 28.戶倉清一,月刊フードケミカル,キケン,キトサソの生理活性について,食品化學新聞社,5(1987).
- 29.井上一弘,永井桓司,月刊フードケミカル,キケン,キトサソの徐放性醫藥品製劑への應用,食品化學新聞社,54(1987).
- 30.絲井弘志,月刊フードケミカル,食品の低う蝕劑としての特性と利用,食品化學新聞社,95(1987).
31. E. Y. Manuel and L. B. Richard, *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 769(1985).
32. E. Y. Mannuel and L. B. Richard, *Biotechnol. Bioeng.*, **27**, 776(1985).
33. I. G. Cosio, R. A. Fisher, and P. A. Carroad, *J. Food Sci.*, **47**, 901 (1982).
34. T. R. Watkins and D. Knorr, *Nutrition Reports Int.*, **27**, 1161(1983).
35. R. A. A. Muzzarelli, in "Insect Instrument," ed. H. R. Hepburn Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, p. 46(1976).
36. C. A. Kienzle-sterzer, D. Rodriguex-Sandchez, and C. Rha, *Macromol. Chem.*, **183**, 1353(1982).
37. C. A. Kienzle-sterzer, Rodriguex-Sanchez, D. Karalekas, and C. Rha, *Macromolecules*, **15**, 631(1982).
38. K. D. Vorlop, and J. Klein, *Biotechnol. Letters*, **3**, 9(1981).
39. W. S. Schlotzbauer, O. T. Chortyk, and P. R. Austin, *Agri. Food chem.*, **24**, 177(1976).
40. D. Knorr, T. P. Wampler, and R. A. Teutunico, *J. Food Sci.*, **50**, 1762(1985).
41. T. Sannan, K. Kurita, K. Ogura, and Y. Iwakura, *Polymer*, **19**, 458(1978).
- 42.보건사회부,식품공전,(1994).
- 43.김용범,안병제,*J. KSEE*, **16**, 299(1994).