

## 게 껍질 폐기물로부터 추출한 Chitosan에 Itaconic acid의 그라프트 공중합과 오염물질의 제거 능력

한상문, 윤충수, 김용범

서울산업대학교 환경공학과\*

### **A study on the Graft-copolymerization of Itaconic acid onto chitosan extracted crab shells waste and its pollutants removal abilities**

Sang-Mun Han, Choong-Soo Yun, Yong-Beom Kim

\*Dept. Environmental Engineering, Seoul National University of Technology,  
#172, Gongnung-dong, Nowon-gu, Seoul 139-743, Korea

#### ABSTRACT

Chitosan was prepared from chitin which was abstracted from wasted crab shells. Then itaconic acid was graft-copolymerized onto chitosan using ceric ammonium nitrate as a reaction initiator. To investigate the optimal grafting conditions, the influences of several factors on the grafting were studied, i.e., the concentrations of CAN and itaconic acid, the reaction temperature and time. And to find out its flocculation ability, the flocculation test was carried out with a metal plating factory waste water. The state of graft-copolymer was identified through IR spectra analysis. The optimal grafting conditions and flocculation results were shown to be : concentration of ceric ammonium nitrate is  $3.5 \times 10^{-3} M$ , reaction temperature is  $40^{\circ}C$  and reaction time is 4hrs with 0.25M of the monomer(itaconic acid). Though flocculation tests using chitosan, grafted chitosan and cation, CODcr, metal ions removal rates were measured. The order of superiority is Itaconic acid grafted chitosan > Chitosan > Cationic polymer.

Key Words : Amphoteric polymer, Chitosan, Graft copolymerization, Itaconic acid, Heavy metals

## 초 록

수산물 가공 공장에서 배출되는 게 껍질 폐기물로부터 Chitin을 추출하고 탈아세틸화하여 Chitosan(Cs)을 제조하였다. 이 Cs를 초산 용액중에서 용해한 후 Itaconic acid를 첨가하고 Ceric ammonium nitrate (CAN)를 반응 개시제로 사용하여 Graft-copolymerization 하였다. 본 연구에서는 Cs에 첨가하는 Itaconic acid와 CAN의 농도, 반응온도, 반응시간의 영향에 따른 최적 중합 조건을 도출하고 이 Grafted-copolymer의 폐수중의 CODcr 유발물과 구리 이온의 제거 능력을 연구하였다. 여기서 CODcr과 구리이온의 제거능력 시험에 사용한 폐수는 도금 공장 폐수를 사용하였고, Graft-copolymerization으로 합성된 이 중합체의 동정에는 적외선 스펙트로메타를 사용하였다. 이상의 실험 결과, Graft 올은 Cs에 Monomer로써 Itaconic acid를 0.25M농도로 첨가하였을 때, CAN은  $3.5 \times 10^{-3}M$ , 반응 온도는  $40^{\circ}C$  그리고 반응시간은 4시간일때 가장 높았다. 또한, Cs과 Itaconic acid grafted chitosan(CsIa), Cationic polymer를 사용하여 폐수중 유기물과 금속이온의 제거 실험을 한 결과 상등액의 CODcr과 구리 이온 제거율은 Cs와 Cationic polymer 보다 CsIa가 보다 효과적이었다. 이것은 합성한 CsIa가 양쪽성 고분자이기 때문이다.

**주제어** : 양쪽성 고분자, Chitosan, 그래프트 공중합, Itaconic acid, 중금속

## 1. 서 론

수산물 가공 산업으로부터 대량으로 발생하는 유기성 폐기물의 하나인 게와 새우 껍질은 방치 또는 폐기함에 따라 부패하여 심한 악취를 유발하는 유기성 오염 물질로 취급되어 왔다. 그러나, 이 유기성 폐기물을 유효한 자원으로 전환하기 위한 응용 연구가 급속하게 진행되어 전 세계적으로 많은 연구자들에 의하여 그 응용 또는 실용화되고 있다(R. A. A., Muzzarelli, 1977, Hirano, 1982). 이 갑각류 껍질 폐기물의 구성 성분은 Chitin질, 단백질, 탄산칼슘, 색소로 구성되어 있으며 이중 Chitin질은 천연 무코 다당으로써 갑오징어 뼈속에 들어 있는 것과 동일한 물질이다. 이것은 옛날 의학이 발달하기 이전부터 손 등, 상처 난 곳을 치료하는 치료제 또는 지혈제 등으로 사용되어 왔다. Biopolymer의 하나인 이 Chitin은 갑각류 껍질과 곤충류의 각피 및 버섯, 균류의 세포벽에 존재하는 다당류로 연간 약 1,000 억톤 정도가 자연계의 생물에 의해서 생합성되고 있으며 Cellulose 다음으로 많

은 양이 존재하고 있고 근년에 들어오면서 산, 알칼리 처리 등의 화학적 처리 및 화학적 수식 등의 방법으로 그 용도를 넓히는 연구가 가속화되어 지고 있다. Chitin은 N-acetylglucosamine 이  $\beta$ -(1,4)로 결합되어진 것으로 고온의 강알칼리성 용액중에서 처리하면 탈아세틸화되어 Glucosamine이  $\beta$ -(1,4)로 결합된 Cs이 제조된다(Alain Domard et al., 1996).

이들 Chitin과 Cs에 대한 연구는 물리적 가공과 성형, 화학적 수식 등에 의하여 그 성질을 고찰하는 것으로부터 wlrmaRK지의 재료들에서는 없었던 기능성을 부여하여 왔다. 또한, 자연 환경내에서 석유 화학물질로부터 유발되는 환경오염과 난분해성 합성고분자 물질들이 대량으로 사용되면서 이들 천연 고분자의 생분해성 고분자 재료(한상문, 1999)로서의 중요성이 인식되기 시작하고 있고, 고기능성을 갖는 식품(R.A.A., Muzzarelli, 1996)에 대한 관심이 고조되면서 최근 기능성 식품으로서 더욱 주목받고 있다.

Chitin과 Cs의 화학적 수식은 Sulfate 기 (한상

문, 채경원, 1999, Whistler, 1962), Carboxymethyl기(Han Sang-Mun, Lim Jong-Sung, 1999), Phosphoryl 기(Nishi et al., 1984, 1987) 등 친수성기의 도입으로 수용성의 물질들이 제조되어져 왔다. 또한, 산화 환원 중합계에서 Chitosan에 Methacrylic acid, Methyl methacrylate, 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid, Mono (2- Methacryloxyethyl)acid phosphate 등을 그래프트 중합시켜 유화제, 응집제, 혈액응고 방지제 등에의 연구되고 있다(Ren, 1993, 1994). 이와 같이 Chitin 및 Cs에 수용성을 부여하거나 고기능화를 위하여 비닐계 단량체를 그래프트 중합시키는 연구가 많이 진행되고 있으며, 최근 Cs에 Methacrylic acid, Methyl methacrylate, Acrylic acid, Acrylamide 및 2-Hydroxyethyl-methacrylate 등을 그래프트 중합시킨 연구가 보고된 바 있다(Yong-Beom Kim, 1996, 1997, 1998).

본 연구에서는 고분자 응집제로서 기능성을 고찰하기 위하여 Cs과 Itaconic acid(Ia)를 그래프트 공중합하여 Cs에 음이온성인 Carboxyl기를 도입함으로써 양쪽성 고분자 응집제를 제조하였다. 이러한 공중합체는 분자내의 음이온기의 도입으로 전 pH영역에 걸쳐 유효한 광역 응집제의 기능을 갖게 될 뿐 아니라 Ethylene diamine tetra acetate와 유사한 킬레이트성 고분자로 되어, Cs 고유의 Chelating 효과 이상의 기능을 갖게 될 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 Cs에 Ia를 Graft 공중합 시 최적 온도, Monomer의 농도, 개시제의 농도와 Graft-copolymer의 CODcr와 구리 이온의 제거 특성을 연구하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2. 1. 시약, 재료 및 분석 기기

본 실험에 사용된 계 겹질은 홍계(Chionoecetes

opilio)겹질로서 동해안의 수산물 가공 공장으로부터 수거한 것으로 Hackman (1954, 1962) 방법에 의해 Chitin을 분리하고 Glucopyranose의 C-2 위치의 Acetyl기를 탈아세틸화하여 Cs으로 제조했다. 탈아세틸화도는 PVSK을 이용한 Colldidal 적정법과 IR spectro 로 (Miya, 1980, Sannan, 1978) 측정하였으며 탈아세틸화도는 80% 이상 이었다. Itaconic acid는 Junsei Chemical Co. Ltd 의 제 1급 시약을 사용하였으며 반응 개시제인 Ceric Ammonium Nitrate (CAN)는 일본 Wako-Pure Chemical Co. Ltd 의 제 1급 시약을 정제하지 않고 0.1 N-HNO<sub>3</sub> 50ml에 녹여 사용하였으며 그 외 시약은 특급 시약을 사용하였고 용매류는 증류하여 사용하였다. 또한, 본 연구의 응집 실험에 사용한 시험 폐수는 경기도에 위치한 D 도급 공장의 공정에서 배출되는 폐수를 사용하였다. Cs에 대한 Ia의 그래프트 공중합 상태를 확인하기 위해서 IR Spectrometer (Perkin Elmer-1330)를 사용하였으며 금속 농도는 Atomic Absorption Spectroscopy (Varian 30/40)로 측정하였고, 응집 실험은 Jar-Tester를 사용하였다.

### 2. 2. Chitosan과 Itaconic acid의 그래프트 공중합

질소 유입관, 온도계, 교반기, 냉각기 등이 장치된 250ml 플라스크에 2g의 Cs를 넣고 일정량의 Ia를 일정 농도의 Acetic acid용액 150ml와 함께 넣고 온도를 조정할 수 있는 수욕조에 장치하여 질소 가스를 주입하면서 1시간 동안 교반하여 용해시켰다. 여기에 반응 개시제인 CAN용액을 일정량 첨가한 후 일정시간 동안 중합을 행하였다. 얻어진 생성물은 약 10배량(W/W)의 아세톤에 침전시킨 후 유리 필터를 사용하여 여과하고 50℃에서 감압, 건조하였다. 건조된 생성물 중에 포함되어 있는 Ia의 Homopolymer를 제거하기 위하여 Dioxane-물 (Volume ratio = 80 : 20) 혼합액으로 4시간 동안

교반한 후 추출 제거하여 아세톤에 다시 침전, 정제 후 진공건조기 안에서 720mmHg, 50℃에서 건조하였다. 그래프트올과 모노머의 총 전환율은 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{Percentage of grafting (\%)} = \frac{\text{Weight of poly grafted}}{\text{Weight of chitosan}} \times 100$$

$$\text{Efficiency of grafting (\%)} = \frac{\text{Weight of poly grafted}}{\text{Weight of poly (Ia) grafted and homopolymer}} \times 100$$

$$\text{Total conversion (\%)} = \frac{\text{Weight of poly grafted and homopolymer}}{\text{Weight of Ia Charged}} \times 100$$

### 2. 3. 그래프트 공중합체의 확인

CsIa는 IR Spectra를 측정하고 Itaconic acid의 도입 여부는 관능기의 고유 흡수띠의 유무를 확인함으로써 평가하였다(Fig. 1.).

### 2. 4. 시험용 응집제의 조제

Chitosan과 합성한 Chitosan 유도체(Itaconic Grafted Chitosan, CsIa)를 1% 초산용액에 각각 1000ppm이 되도록 용해하였고, 시판되는 대표적인 유기성 합성 고분자 응집제인 Cation 계 고분자 응집제를 1000ppm이 되도록 물에 녹여 사용하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3. 1. Chitosan과 Itaconic grafted chitosan의

IR spectra

Hackman법에 의해 분리된 Chitin을 강알칼리성 수용액으로 탈아세틸화하여 유기산에 용해시킨

결과 포름산, 식초산, 프로피온산 등에 잘 용해되었다. Fig. 1.의 Cs에서는 1554cm<sup>-1</sup>부근에서의 아미노기(-NH<sub>2</sub>)가 관찰되었고, Chitin의 1665cm<sup>-1</sup>에서 관찰되는 Acetamide기의 흡수는 감소하였다(한상문, 1999). 그리고 CsIa에서는 1554cm<sup>-1</sup>부근에서의 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 1665cm<sup>-1</sup>에서 Carbonyl(C=O)기 유래의 신축 진동 흡수가, 1710cm<sup>-1</sup>에서 Itaconic acid의 Carboxyl기 유래의 신축 진동 흡수를 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 Chitosan에 Itaconic acid가 명확히 그래프트 공중합되었음을 증명할 수 있었다.

### 3. 2. 그래프트중합의 반응 조건과 그래프트율

#### 3. 2. 1. 반응 개시제 농도에 따른 영향

Cerium염은 환원성기를 갖는 고분자와 용이하게 착물을 형성하여 그래프트 중합의 활성점을 생성한다. 따라서 Cerium염에 의한 Cs의 산화반응에 의해 Cs분자상에 라디칼이 생성되어 그래프트 중합이 개시된다. 그래프트 중합 반응은 Table. 1과 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 CAN의 농도 3.5×10<sup>-3</sup>M에서 가장 높은 그래프트율에 나타내었다. 이와 같이 그래프트율에 관해서 최적의 개시제 농도가 존재하는 것은 개시제의 농도가 일정량 이상이면 Cs의 개시 라디칼과 Cerium염이 쉽게 반응을 일으키게 되어 그래프트 중합의 개시점을 소멸시키거나 혹은 성장을 정지시키는 것에 기인하는 것으로 알려져 있다. 그래프트 총 전환율과 그래프트 효율은 CAN의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 감소하고 있으며 이것은 CAN의 농도가 증가함에 따라 Ia의 단일 중합체가 많이 생기는 반면 그래프트율은 감소하기 때문인 것으로 추정된다.

#### 3. 2. 2 단량체 농도에 따른 영향

Cs와 개시제의 농도를 일정하게 하고 단량체의 농도를 변화시킨 결과를 Table. 2와 Fig. 3에 나타

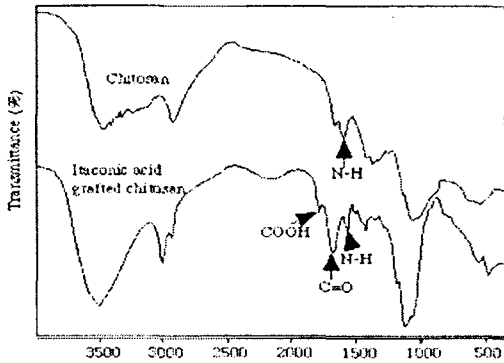


Fig. 1. FT-IR spectra of chitosan and itaconic acid grafted chitosan

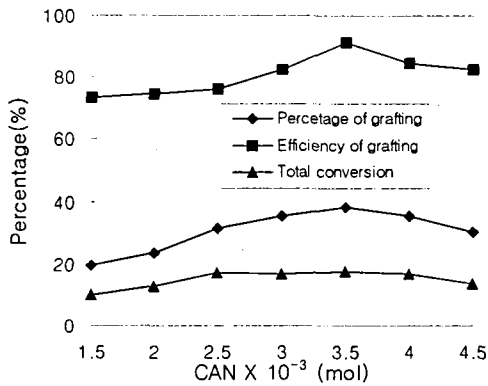


Fig. 2. Effect of CAN concentration on grafting ratio with chitosan(Chitosan:2g, Ia:0.25M, Acetic acid (1%):150ml, Reaction temperature:40°C, Reaction time:4hrs)

냈었다. 그래프트율은 Ia의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 0.25M 이상에서는 거의 일정한 값을 나타내었고 단량체 농도의 증가와 더불어 Total conversion량은 증가되었으나 Grafting efficiency는 점차 감소되었다. 이러한 경향은 골격분자인 Cs의 첨가량과 개시제인 CAN의 농도가 일정하여 골격분자인 Cs에 생성될 수 있는 Radical site가 한정된 상태에서는 Ia가 0.25M 이상으로 증가하여도 성장하고 있는 분자 사슬에 단량체가 부가되지 않고 과량의 단량체가 Cs과의 그래프트 중합보다 단량체의 자체중합에 의한 Homopolymer의 생성속도가 더 빨라지기 때문에 나타낸다고 사료된다.

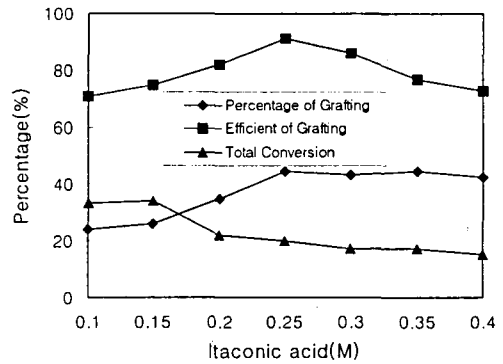


Fig. 3. Effect of itaconic acid concentration on grafting ratio with chitosan(Chitosan:2g, CAN:3.5 x 10<sup>-3</sup>M, Acetic acid(1%):150ml, Reaction temperature:40°C, Reaction time:4hrs)

Table 1. Graft-copolymerization of itaconic acid onto chitosan at various Ceric Ammonium Nitrate concentrations. (Chitosan:2g, Ia:0.25M, Acetic acid(1%):150ml, Reaction temperature:40°C, Reaction time:4hrs)

Sample Code	CAN × 10 <sup>3</sup> (M)	Percent of grafting (%)	Efficiency of grafting (%)	Total Conversion (%)
A <sub>1</sub> -1	1	19.25	73.21	10.76
A <sub>1</sub> -2	2	24.38	74.63	13.40
A <sub>1</sub> -3	2.5	31.70	76.12	17.02
A <sub>1</sub> -4	3	35.42	82.38	17.64
A <sub>1</sub> -5	3.5	38.68	91.25	17.38
A <sub>1</sub> -6	4	34.32	84.06	16.73
A <sub>1</sub> -7	5	30.50	82.36	15.17

Table 2. Graft-copolymerization of itaconic acid onto chitosan at various itaconic acid concentration. (Chitosan:2g, CAN:3.5×10<sup>-3</sup>M, Acetic acid(1%):150ml, Reaction temperature:40°C, Reaction time:4hrs)

Sample Code	CAN × 10 <sup>-3</sup> (M)	Percent of grafting (%)	Efficiency of grafting (%)	Total Conversion (%)
A <sub>2</sub> -1	0.1	23.16	70.65	33.62
A <sub>2</sub> -2	0.15	26.32	74.12	24.27
A <sub>2</sub> -3	0.2	36.24	81.46	22.79
A <sub>2</sub> -4	0.25	44.56	90.54	20.18
A <sub>2</sub> -5	0.3	43.12	86.21	17.09
A <sub>2</sub> -6	0.35	44.76	77.26	16.96
A <sub>2</sub> -7	0.4	42.82	72.15	15.20

3.2.3. 반응시간의 변화에 따른 영향

Table. 3 과 Fig. 4 는 Cs 와 Ia 의 농도 및 CAN의 농도를 일정하게 유지시킨 후 반응시간 변화에 따른 영향을 조사한 결과이다. 이 경우 반응 초기 단계로부터 4시간까지는 그래프트율이 증가하다가 그 이상에서는 거의 변화가 없이 평형을 이루고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 반응의 초기 단계 즉, 중합 시작 후 3시간까지는 Cs 골격분자에 대한 단량체의 그래프트에 의한 성장이 우세하게 일어나기 때문인 것으로 사료된다.

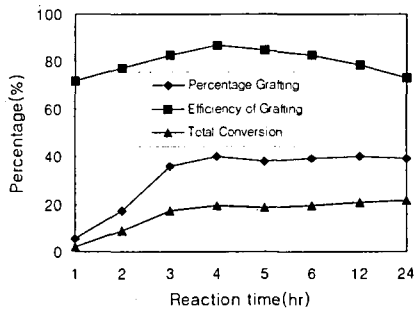


Fig. 4. Effect of reaction time on grafting ratio with chitosan(Chitosan:2g, Ia:0.25M, CAN:3.5×10<sup>-3</sup>, Acetic acid(1%):150ml, Reaction temperature:40°C)

3.2.4. 온도의 변화에 따른 영향

Table. 4와 Fig. 5 는 Chitosan, Monomer, 개시제 및 반응시간을 일정하게 하고 반응온도를 변화시켜가며 얻은 결과로 40°C에서 최고의 그래프트

율을 나타냈으며 40°C이상의 고온에서 그래프트율이 감소하였다. 이것은 CAN의 경우 고온에서 나타나는 심한 개시제의 불안정과 정지 반응의 증가에 기인한다고 생각된다.

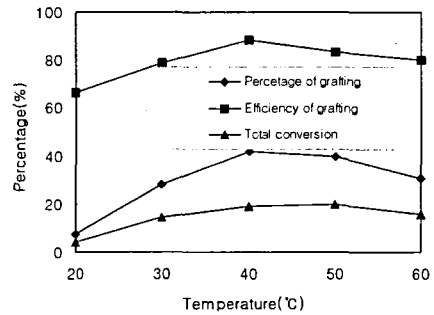


Fig. 5. Effect of reaction temperature on grafting ratio with chitosan(Chitosan:2g, Ia:0.25M, CAN:3.5×10<sup>-3</sup>M, Acetic acid(1%):150ml, Reaction time:4hrs)

3. 3. 응집제들의 오염물질 제거 능력

3.3.1. pH변화에 따른 COD 및 중금속의 제거능력  
 도금폐수를 pH 2~10까지 변화시킨 후 Cs, Csla, Cationic Polymer(Cation)를 각각 30ppm씩 주입하면서 Jar-test를 행하였다. 20분간 정치한 후 상층액을 CODcr 및 중금속 이온(Cu<sup>2+</sup>)의 제거율을 측정하였다. 우선 CODcr 제거율에 있어서 Fig.6에서 보듯 Cation은 pH 5에서 55%의 제거율을 보인 반면 Cs는 pH 6에서 74%

Table 3. Graft-copolymerization of acid onto chitosan at various reaction time. (Chitosan:2g, Ia:0.25M, CAN: $3.5 \times 10^{-3}$ M, Acetic acid(1%):150ml, Reaction temperature:40°C

Sample Code	Reaction time (hr)	Percent of grafting (%)	Efficiency of grafting (%)	Total Conversion (%)
A3-1	1	5.06	72.12	2.87
A3-2	2	17.24	77.63	9.10
A3-3	3	35.63	83.06	17.59
A3-4	4	40.87	87.54	19.15
A3-5	5	38.21	85.68	18.34
A3-6	6	38.73	82.73	19.20
A3-7	12	40.12	78.31	21.00
A3-8	24	39.54	73.24	22.13

Table 4. Graft-copolymerization of itaconic acid onto chitosan at various reaction temperature (Chitosan:2g, Ia:0.25M, CAN: $3.5 \times 10^{-3}$ M, Acetic acid(1%):150ml, Reaction time:4hrs)

Sample Code	Reaction time (hr)	Percent of grafting (%)	Efficiency of grafting (%)	Total Conversion (%)
A <sub>r</sub> -1	20	7.31	66.05	4.53
A <sub>r</sub> -2	30	28.63	78.76	14.91
A <sub>r</sub> -3	40	42.54	88.84	19.64
A <sub>r</sub> -4	50	40.12	83.25	19.77
A <sub>r</sub> -5	60	30.64	80.36	15.64

의 제거율을, Csla는 pH 6에서 89%의 높은 제거율을 보였다. 특히 Csla는 전 pH영역에서 80%이상이라는 탁월한 CODcr 제거효율을 나타내었는데, 이는 기존 양이온 응집제가 산성에서만 강한 제거효율을 보이는 반면 Csla는 산성 뿐만아니라 알칼리영역에서도 강한 제거효율을 보이는 양쪽성 응집제로서의 특성을 나타내 준 것이다.

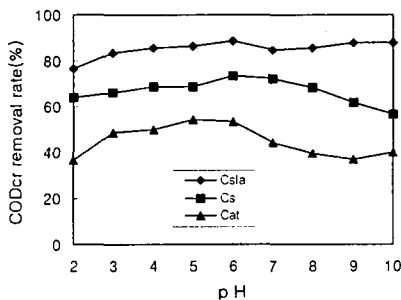


Fig. 6. pH dependence of CODcr removal rates by vari-

ous flocculants against a metal plating wastewater (Raw water:CODcr concentration:631ppm, Dosage: 30ppm)

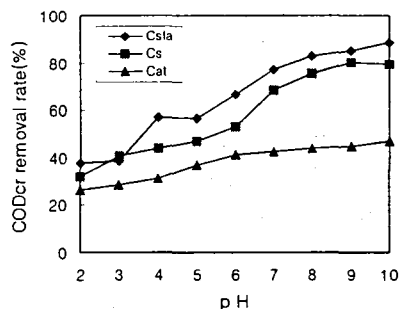


Fig. 7. pH dependence of Cu<sup>2+</sup> take-up rates by various flocculants against a metal plating wastewater (Raw water:Cu<sup>2+</sup>concentration:213ppm, Dosage: 30ppm)

금속이온 제거율에서 Fig.7에서는 Cu<sup>2+</sup>의 제거

율을 보여주고 있다.  $Cu^{2+}$  제거율을 보면 Cation은 pH 6이상에서 42%의 제거율을 보인 반면 Cs는 pH 8에서 76%이상의 제거율을, Csla는 pH 8에서 83%이상의 제거율을 각각 보여주고 있다. 이상의 결과로부터, 구리이온이 Csla에 의하여 높은 제거율을 나타낸 것은 Chitosan의 아미노기에 구리이온이 킬레이트되고 더욱이 하나의 Chelating 응집제로 작용하여 더 향상된 제거율을 나타냄으로 사료된다.

3.3.2. 응집제 투입량의 변화에 따른 COD 및 중금속의 제거 능력

Cs, Csla, Cationic polymer의 금속이온 및 유기물 제거능력 조사 실험에 있어서 각각의 응집제를 최적 pH는 고정하고 응집제의 투입량을 변화시켜 Jar-test를 행하고 각 응집제의 최적 투입량을 조사하였다. 우선 CODcr 제거율에 있어서 Fig. 8에서 나타낸 것과 같이 Cs는 pH 6에서 투입량 40ppm이상에서 70%의 제거율을 나타내었다. 그러나 60ppm이상 투입하였을 때는 60% 이하로 떨어졌으며 Csla는 pH 6에서 투입량 30ppm으로 87% 이상의 제거율을 보여주고 있다. 과량 투입시엔 제거율이 감소하는 것은 투입한 응집제가 COD로 작용한 것으로 사료된다. 또한, Cation은 pH 5에서 투입량 50ppm을 투입하고서야 54%의 제거율을 얻을 수 있었다. Csla의 이러한 결과는 수중에 존재하는 양이온성 및 음이온성 물질을 정전기적으로 결합하고, 그리고, 두 종류의 기능성기가 존재하여 응집 효율을 증가시킴으로써 보다 높은 제거율을 가지고 있는 것으로 사료된다.

다음으로 금속이온 제거율을 보면 Fig.9에서 보듯이 Cs는 pH 8에서 투입량 40ppm으로 70%의  $Cu^{2+}$ 의 제거율을 보여주고 있다. 그러나 CODcr과는 달리 과량 투입에 의한 제거율의 감소는 없었다. Csla는 pH 8에서 투입량 30ppm으로 87%의  $Cu^{2+}$  제거율을 보여주고 있으며, 마찬가지로 과량 투

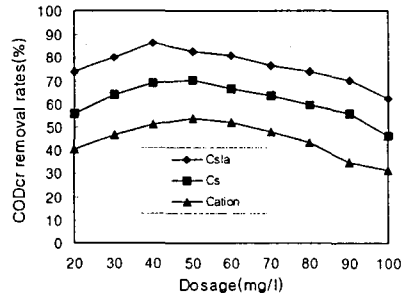


Fig. 8. Dosage dependence of CODcr removal rates by various flocculants at optimal pH(Raw water: CODcr concentration:631ppm, Optimal pH for each flocculant: Csla:6, Cs:6, Cation:5)

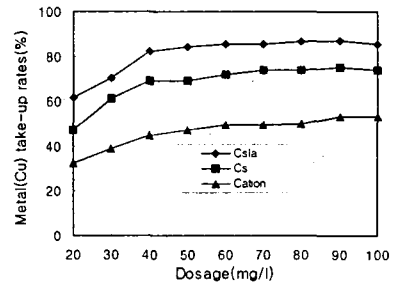


Fig. 9. Dosage dependence of  $Cu^{2+}$  take-up rates by various flocculants at optimal pH(Raw water:  $Cu^{2+}$  concentration:213ppm, Optimal pH for each flocculant: Csla:8, Cs:8, Cation:6)

입에 의한 영향은 없었다. 반면 Cation은 pH 6에서 60ppm을 투입했을 때 50%의 제거율을 얻을 수 있었다. 이들 결과로부터 Csla가 보다 높은 구리이온 제거율을 나타내는 것은 아미노기가 존재해 있고 특히 Cs보다 제거율이 증가한 것은 Carboxyl기가 존재하여 더욱 더 향상된 것으로 사료된다.



#### 4. 결 론

수산물 가공 산업으로부터 대량으로 쏟아져 나오는 게나 새우의 껍질은 유기물과 무기물로 이루어진 폐기물로서 수년 전까지는 그대로 폐기시켜왔으나 최근 이 물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그리고, 이 껍질들로부터 추출한 Chitin을 강알칼리 용액으로 탈아세틸화하여 Chitosan을 제조하여 왔다. 지금까지는 고분자 응집제, 중금속 흡착제 등으로 응용되어 왔고 본 연구에서는 이 Chitosan의 응용분야를 넓히고 그 특이성을 조사하기 위하여 Chitosan에 Itaconic acid를 그래프트 공중합하여 음이온성 물질인 Carboxyl 기를 도입함으로써 양쪽성 고분자 물질을 제조하였다. 이 그래프트 중합체의 최적 그래프트 중합조건을 알아보기 위해 개시제의 농도, 단량체의 그래프트 효율 및 단량체의 총 전환율의 변화를 조사하였다. 이 공중합체를 사용하여 도금 폐수에 적용한 결과, Chitosan 분자내에 음이온기를 도입함으로써 전 pH 영역에서 유효한 광역 응집제의 기능을 갖게 되었고 더욱이 아미노기와 Carboxyl기가 Cs 분자내에 존재하므로 Ethylenediamine tetracetate와 유사한 화학구조를 갖는 Chelating 고분자로 되어, Chitosan보다 CODcr 및 구리이온의 제거율이 현저하게 증가함을 확인하였다. 이들의 결론을 아래에서 서술한다.

1. 본 실험에서 Monomer의 농도가 0.25M일 때 개시제의 농도는  $3.5 \times 10^{-3}M$ 에서 가장 높은 그래프트율을 나타냈다.
2. 중합시간은 4시간까지 그래프트율이 증가하다가 그 이상에서는 변화가 없었다.
3. 반응온도 40℃에서 최대의 그래프트율을 나타냈으며, 그 이상의 고온에서는 감소하였다.

4. 도금폐수에 대한 오염물질 제거능 시험에서 Csla가 Cs보다 높은 COD 제거율과 금속이온 제거율을 나타냈으며 Cationic polymer 에 비해 Csla는 COD 제거에 있어서 25%이상의 높은 제거 효율을 나타내었다. 이상의 결과는 음이온성과 양이온성을 갖는 양쪽성고분자이기 때문에 높은 효율을 나타내었다.

#### 참고문헌

Riccardo A.A. Muzzarelli (1977). Chitin, Pergamon Press Ltd.

Hirano S. and S. Tokura (1982). Chitin and Chitosan, The Japanese Society for Chitin and Chitosan

Alain Domard, Charles Jeuniaux, Riccardo Muzzarelli and George Roberts ed. (1996). Advances in Chitin Science, Vol. 1. Jacques ANDRE Publisher

한상문, 김용범(1999), 한국키티 키토산 학회지, 제 4권 1호, pp. 39-44

R.A.A., Muzzarelli (1996), Carbohydrate Polymer, 29, pp. 309-316

한상문, 채경원, 김용범(1999), 제 6회 한국키티 키토산 학회 심포지움, 1999년 서울산업대학교, pp. 25

Whistler R. S. & J. N. Be Miller (1962), J. org. Chem., 27, p. 1161

Han, Sang-Mun, Lim, Jong Sung and Kim Yong-Beom (1999), Japanese Society for Chitin and Chitosan, Vol. 5 No. 2, pp. 206-207

Nishi Norio, Shinichiro Nishimura, Akira Ebina, Akihiro Tsutsumi and Seiichi Tokura (1984), Int. J. Biol. Macromol., Vol. 6, pp. 53-54

Nishi No, Y., Maekita, S-I., Nishimura, O.,

- Hasegawa and Seiichi Tokura (1987), Int. J. Biol. Macromol., Vol. 9, pp. 109-114
- Ren Longi, Yoshiaki Miura, Norio Nishi & Seiichi Tokura (1993), Carbohydrate polymers, Vol. 21, pp. 23-27
- Ren Longi & Seiichi Tokura (1994), Carbohydrate polymers, Vol. 23, pp. 19-25
- Yong-Beom Kim (1996), 제 2회 Asia-Pacific Symposium on Chitin and Chitosan
- Yong-Beom Kim (1997), The 8th International Conference on Chitin and Chitosan
- Yong-beom Kim, Sang-Mun Han Choong-Soo Yun, Soo-Jung Kang (1998), The 3rd Asia-Pacific Symposium on Chitin and Chitosan
- Hackman, R. H. (1954), Austral. J. Bio. Sci., 7, pp. 168
- Hackman, R. H. (1962), Chitin, Int. J. Biol. 7, pp. 167-175
- Miya, M., Iwamoto, R., Yoshikawa, S., and Mima, S. (1980), Int. J. Biol. Macromol., 2, pp. 323-324
- Sannan, T., Kurita, K., Ogura, K., and Iwakura, Y. (1978), Polymer, 19, pp. 458-459