

## 수용성 Chitosan 유도체를 이용한 중금속 이온 흡착에 관한 연구

이광일 · 곽천근 · 김영주 · 장병만 · 김상호 · 이기창\*

경기대학교 이과대학 화학과  
\*명지대학교 공과대학 화학공학과

### A Study on Adsorption of Heavy Metal Ions Using Water-soluble Chitosan Derivative

Lee, Kwang-Il · Kwak, Chun-Geun · Kim, Young-Ju · Jang, Buyng-Man  
Kim, Sang-Ho · Lee, Ki-Chang\*

*Dept. of chemistry, Kyonggy University, Suwon 440-760, Korea*

*\*Dept. of Chemical Engineering, Myongji University, Seoul 120-120, Korea*

(Received July, 28, 1996)

#### ABSTRACT

Chitosan itself has been prepared using chitin, one of the most abundant compounds in nature, as a starting material. We have synthesized the water-soluble chitosan derivative, N-dithiocarboxy chitosan sodium salt, through the reaction of water-soluble chitosan with carbon disulfide in the presence of alkali metal hydroxide. To elucidate this natural polymer capacity of adsorbing heavy metal ions, we have performed adsorption experiments using the water-soluble chitosan derivative various average molecular weight and of different percent contents of sulfur. The effect of pH, adsorption time and temperature on adsorption efficiency was also studied. The adsorbent derived from water-soluble chitosan of average molecular weight ranging 9,000~120,000 was shown to have the highest capacity of adsorbing heavy metal ions. On the whole, adsorbing efficiency was increased as the reaction time goes longer and also increased as the reaction temperature goes higher in temperature range of 15°C~45°C. The adsorption capacity at various pH, however, was appeared to vary depending on the heavy metal ions studied. Judging from these findings, water-soluble N-dithiocarboxy chitosan sodium salt, a derivative of a biodegradable nature polymer, is believed to be a potential adsorbent for heavy metal ions since it not only is shown to lower the concentration of heavy metal ions to below the drainage quality standard, but also it would not cause acidification and hardening of soil which is one of the detrimental effects of synthetic macromolecular adsorbents present.

#### I. 서 론

갑각류의 외피조직 성분으로 알려져 있는 chitin은

1811년 프랑스의 H. Bra-connot<sup>1)</sup>에 의해 진균인 *Agaricus Valvaceus*에 존재한다는 것이 최초로 보고되었고, 1823년에 Odier<sup>2)</sup>가 곤충의 표피에서 분리하여

chitin이라고 명명하였다. 그 후 100여년 동안 계속적인 연구로 생물계내에도 존재한다는 것이 확인되기에 이르렀으며, 미생물에 의한 chitin의 분해 등에 대한 연구도 진행되었다. 그러나 이의 화학적 구조와 성질에 대한 자세한 내용은 1930년대에 이르러서야 연구되기 시작하였다. 1859년에 Rouget<sup>3)</sup>에 의해 보고된 chitosan은 chitin의 탈아세틸화물로서, chitosan의 공식명칭은 (1-4)-2-amido-deoxy-D-glucan이고, chitin의 C-2위치에 있는 아세트 아미드기에서 아세틸기를 제거시켜 아미노기로 만든 것으로 셀룰로오스와 chitin, chitosan의 화학 구조가 유사하다. Chitosan의 경우, 아미노기의 높은 반응성 때문에 화학적인 변성을 위치 선택적으로 혹은 효율적으로 진행시킬 수 있는 가능성을 가지고 있다. 따라서 그 아미노기를 충분히 활용한 화학 변성의 새로운 방법의 개발이 시급하며, 그의 연구 결과에 따라, 고부가 가치의 기능성 화합물을 위한 분자 설계도 용이하게 될 것이다. 또한, chitosan은 생체적 합성과 효소에 의한 생 분해성이 뛰어나고 그 자체가 제산 작용, 콜레스테롤 저하 작용, 종양 억제 작용 등의 약리 효과를 나타내기 때문에 약물 전달체, 혈액응고 방지제,<sup>4-7)</sup> 인공피부<sup>8)</sup> 등의 의료용 재료로서 뿐만 아니라, 식품첨가제<sup>9)</sup>로서도 연구가 활발히 진행되고 있는 무해·무독한 물질이다. 계속된 용도개발의 눈부신 활동에 힘입어 이제는 식품, 의료, 의약, biotechnology, 화장품, 농업, 화학, 환경분야 등에서 폭 넓고도 특징적인 용도로 빠르고 새롭게 개발되고 있을 뿐만 아니라, 그 제품의 부가가치의 수준도 high-tech쪽으로 계속 치솟고 있는 실정이다.

최근에는 천연 폐자원의 활용을 위한 연구개발의 일환으로 지구상에서 대량으로 생산되고 있는 천연 고분자 물질인 chitin을 탈아세틸화하여 얻은 chitosan과 chitosan유도체를 이용한 중금속 응집제의 개발이 활발히 진행되고 있다. Chitosan은 여러 금속 이온들에 대한 우수한 킬레이트 결합을 형성할 수 있고, 탈아세틸화 반응으로 인하여 생성된 유리1차 아미노기의 영향으로 산과 쉽게 반응하여 염을 형성할 수 있으므로, 묽은 염산, 유기산 수용액 등에 용해하는 것이 chitin과는 다르며, 산성용액에서는 염으로 용해하여 polycation으로 되기 때문에 수처리 응집제로서 이용되고 있다. 또한, chitosan은 중금속 이온에 대한 흡착능<sup>10, 11)</sup>이 우수하여, 중금속 흡착제, 폐수 처리제, 우라늄

등의 유용 금속 보집제, 크로마토그래피 충전제로서의 특성에 관한 연구가 발표되고 있다.<sup>12-16)</sup> 기존의 무기 응집제 및 합성 고분자 응집제가 생분해성이 좋지 않아 환경에 유해한 영향을 미칠 수 있으며, 또한 기존의 chitosan 및 chitosan유도체들로 제조된 응집제들은 중금속 이온 흡착능이 뒤떨어지므로, 실제로 산업현장에 적용하기는 곤란하다. 따라서 본 연구에서는 환경에 무해·무독하고, 생분해성이 우수하여 2차 오염의 우려가 적은 응집제로 chitin을 탈아세틸화 하여 얻은 chitosan에 알칼리금속 존재하에 이황화 탄소를 반응시켜 성능이 우수한 개량된 천연 고분자 응집제로서 수용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 합성하고, 이들을 여러 변수 즉 chitosan의 분자량, 황의 함량, pH, 반응시간, 반응온도에 따른 중금속 이온의 흡착특성을 조사하여 최적 흡착 조건을 설정하고, 이를 토대로 실제로 산업현장에서의 사용 가능성을 조사하기 위해 응집실험을 수행하여 산업현장의 실용성을 검토하고자 한다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 기기

출발물질인 chitin은 동경화성의 특급 시약을 사용하였고, N-dithiocarboxy chitosan sodium salt 합성에 사용된 이황화 탄소는 Junsei사의 1급 시약을 사용하였으며, chitin의 탈 아세틸화도 측정을 위한 적정 시약으로는 Aldrich사의 특급 시약을 사용하였다. 중금속 이온 표준 용액의 제조에 사용된 시약으로써 nickel nitrate는 Shinakyus사의 1급 시약을, cupric nitrate는 Shinyo사의 1급 시약을, chromium trioxide는 Hori Pharmaceutical사의 1급 시약을, mercuric chloride는 Fisher사의 1급 시약을 그리고 cadmium chloride, lead nitrate, zinc nitrate는 Junsei사의 제1급 시약을 사용하였다. 기타 다른 시약은 국산 특급 시약을 사용하였다. 합성된 물질을 확인하기 위하여 Nicolet 510p FT-IRspectro-photometer, 적정장치, Suspended type Ubbelode 점도계와 Elemental Analyzer를 사용하였고, 각종 중금속 이온을 분석하기 위해 Leeman PS 1000형 유도 결합 플라즈마 방출 분광기 (ICP-AES)를 사용하였다.

## 2. 수용성 chitosan 합성

### 1) 합성 및 분석

Chitin을 알칼리 가수분해에 의해 얻어진 탈아세틸화도 75~88%의 chitosan을 500mL 3구 플라스크에 넣고 증류수에 분산시킨 후 진한 아세트산 용액을 가하고 30분간 교반시켰다. 여기에 분해 효소인 셀룰라아제를 기질인 chitosan에 대해 5~15%를 가한 후 25°C에서 10시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 후 감압 농축하여 에탄올에 침적시켜 얻어진 침전 생성물을 진공 여과한 후 디에틸에테르로 씻어 주었다. 이를 60°C에서 진공 건조시켜 백색의 수용성 chitosan을 얻었다. 제조된 chitosan을 antn 아세트산에 4% (wt.)되게 용해한 후, 일정량을 검경판 위에 적하하여 필름으로 만든 후, 10~30분간 정치하고 필름 내부에 잔존하는 기체를 제거한 후, 메탄올과 수산화나트륨 용액 중에서 약 1시간 동안 방치하면 고체화된다. 이것을 증류수와 메탄올로 씻은 후 건조시켜 IR스펙트럼으로 확인 하였다.

### 2) 수용성 chitosan의 분자량 측정

수용성 Chitosan의 분자량은 극한 점도법으로 측정하였다. 점도는 chitosan을 각 농도별로 0.5M 아세트산, 0.5M 염화나트륨과 4M urea의 혼합 용액에 용해시킨 후 suspended type의 Ubbelode 점도계를 사용하여 25°C에서 고유 점성도를 측정하였으며, Mark-Houwink식<sup>17)</sup>으로 점성도 평균 분자량  $\bar{M}_v$ 를 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

$\bar{M}_v$  = 점성도 평균 분자량

$K = 8.93 \times 10^{-4}$

$a = 0.71$

## 3. 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 합성

### 1) 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 합성

3구 플라스크에 탈아세틸화도 78~88%의 chitosan을 녹인 수용액을 넣고 이황화탄소와 수산화나트륨을 첨가하여 상온에서 교반시키면서, 시간별로 반응시

켰다. 반응 완료 후 소량 잔재하는 불용 성분을 제거하고, 이것을 디옥산에 넣어 생성된 침전물을 여과하여 메탄올로 수회 씻어 주었다. 이 반응 생성물을 50°C에서 진공 건조하여 담황색의 분말을 얻었다.

### 2) 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 확인 및 황의 함량 분석

N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt를 확인하기 위하여, 이 염을 200mesh로 분쇄하여 KBr분말과 완전히 혼합하여 IR을 측정하였다. 또한, 이 염에서의 황의 함량을 알아보기 위하여 원소 분석기로 황의 함량을 측정하였다.

## 4. 중금속 이온에 대한 흡착

### 1) 중금속 이온 표준 용액의 제조

탈이온수에  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  1.59g,  $\text{HgCl}_2$  1.37g,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  3.85g,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  2.78g,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  5.15g,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  4.79g,  $\text{CrO}_3$  1.94g을 녹여 각각 1000ppm으로 만든 후, 다시 이것을 100ppm의 농도가 되게 묽은 중금속 이온 표준용액을 제조하였다.

### 2) 중금속 이온 흡착 실험 및 농도분석

100ppm으로 제조한 중금속 이온 표준용액을 250 mL 삼각플라스크에 100mL씩 취하여 chitosan의 분자량, 황의 함량, pH, 반응온도 및 반응시간에 따른 변화에 따라 항온조 속에서 일정한 속도로 교반시키면서 중금속 이온이 흡착되는 정도를 여액에 남아 있는 금속들을 ICP-AES로 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 수용성 chitosan 합성 및 특성

#### 1) 수용성 chitosan의 합성 및 확인

비수용성 chitosan을 효소로 처리하여 백색분말의 수용성 lchitosan을 얻었다. 이 수용성 chitosan은 IR을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 3200~3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서는 -OH 및 -NH의 신축진동이 나타났으며, 2900 $\text{cm}^{-1}$ 에서는 -CH의 신축진동이 일어났다. 또한 2900 $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C-H 결합의 신축진동, 1650  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_2$  결합의 C-H의 신축진동, 1000~1500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 glycoside결합의 ester결합에서 산소 및 OH기에 부착되어 있는 C-O결합을 확인할 수 있었으며, 1655 $\text{cm}^{-1}$ , 1550 $\text{cm}^{-1}$ , 및 1300 $\text{cm}^{-1}$ 에서의 흡수

따는 amide의 신축진동으로 판단된다. Chitosan의 IR스펙트럼은 Pearson 등<sup>18)</sup> 및 Kurita 등<sup>19)</sup>이 보고한 것과 거의 일치함을 알 수 있다.

1) 수용성 chitosan의 분자량 결정

Chitosan용액의 농도(C)와 환원점도( $\eta_{sp}/C$ )의 plot에서 C→O인 외삽점으로 부터 고유점도  $[\eta]$ 값을 구하여 Mark-Houwink식<sup>17)</sup>에 대입하여 평균분자량( $M_v$ )을 구하였다. 이 결과를 Table 1에 나타내었다.

그 결과 효소의 양이 많아질수록 chitosan의 분자량이 감소함을 나타내었고, 분자량이 9,000~120,000범 위인 수용성 chitosan을 각각 얻었다.

2. 수용성 N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt의 합성 및 특성

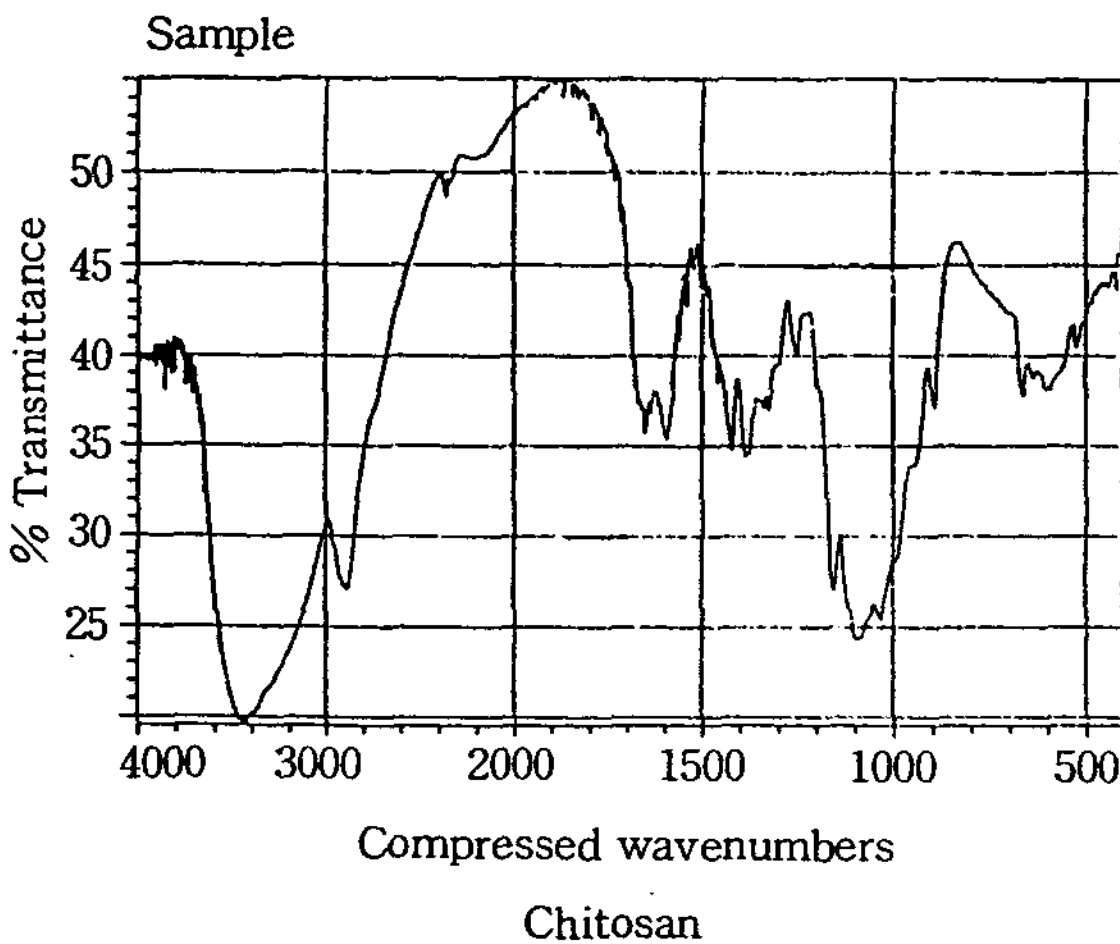


Fig. 1. FT-IR Spectrum of chitosan.

Table 1. Determination of average molecular weight of water-soluble chitosan according to various amount of cellulase at 25°C

Cellulase(%)	Chitosan $[\eta]$ (dL/g)	Average of molecular weight( $M_v$ )
5	3.54	117,000
7	2.46	70,000
9	1.99	52,000
11	1.52	35,000
13	0.98	19,000
15	0.57	9,000

1) 수용성 N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt의 확인

수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 IR 스펙트럼은 Fig. 2에 나타내었다. N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt의 IR스펙트럼에서는 chitosan에서는 볼 수 없었던 강한 흡수띠가  $1450\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는데, 이는 chitosan의 amide II 흡수띠가 소실되는 동시에  $-\text{N}-\text{C}=\text{S}$ 에 의한 흡수띠가 나타나는 것으로 미루어 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt가 합성 되었음을 확인하였다.

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

Chitin의 탈아세틸화물인 chitosan을 여러 반응 조건하에서 이황화탄소와 알칼리 금속하에서 얻은 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 황의 함량과 그 값에서의 글루코오스아민 단위당 dithiocarboxy chitosan 나트륨염의 치환도를 구하여 Table 2에 나타내었다. 수용성인 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt 중 황의 함량은 2.61~10.01%를 얻었고, 그 값에서의 치환도는 chitosan 구성 성분인 글루코오스 단위당 0.11~0.040인 것을 얻었다.

3. 중금속 이온의 흡착

중금속 이온 표준용액 100ppm을 제조하여 250mL 삼각 플라스크에 100mL씩 취하여 chitosan의 분자량, 황의 함량, pH, 반응시간 및 반응온도를 변화시키

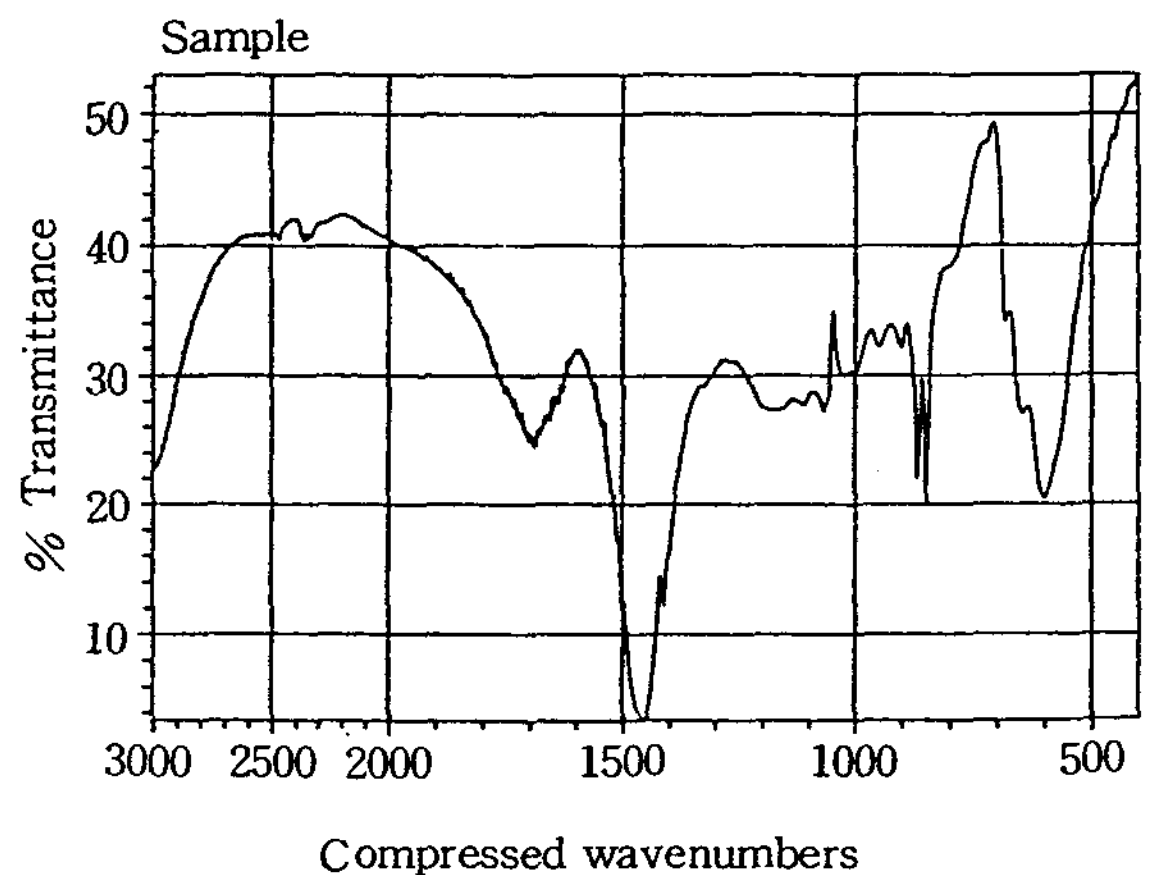


Fig. 2. FT-IR Sepectum of water-soluble N-dithiocarboxy chitosan salt.

Table 2. Analysis of sulfur content for water-soluble N-dithiocarboxy chitosan sodium salt

Comp. No	$M_v$	Content of sulfur(%)	Degree of substitution	N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt yield(%)
I	75,000	3.24	0.13	86.9
II	64,000	3.21	0.13	88.7
III	51,100	7.82	0.31	87.9
IV	38,000	2.61	0.11	92.4
V	34,000	10.0	0.40	89.2
VI	26,000	4.56	0.18	90.6
VII	18,000	2.97	0.12	89.2
VIII	9,800	2.75	0.11	93.4

면서 일정한 속도로 교반하면서 중금속 이온의 흡착되는 정도를 ICP-AES로 측정된 결과는 다음과 같다.

1) Chitosan의 분자량에 따른 중금속 이온의 농도 변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액 100 mL에 탈아세틸화도가 75~88%이고, 분자량이 9,000~120,000 범위인 chitosan에서 각각 합성하여 얻어진 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 포함하는 수용액 100ppm을 첨가하고 25°C에서 30분 동안 교반시켰다. 이 용액을 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 Fig. 3에 나타내었다.

Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>이온은 chitosan의 분자량이 커질수록 흡착능이 증가하였고, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup> 이온은 분자량에 거의 영향을 받지 않았다.

2) 황의 함량에 따른 중금속 이온의 농도 변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액 100 mL에 황의 함량이 2~10%를 함유하는 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt 수용액 100ppm을 첨가한 후 25°C에서 30분간 교반시켰다. 이 용액을 여과하여 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 황의 함량에 따른 중금속 이온 농도를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 황의 함량이 증가 할수록 중금속 이온과의 배위되는 능력이 커지므로, 중금속 이온의 흡착능이 증가되었다.

3) 반응 시간에 따른 중금속 이온의 농도 변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액 100 mL에 100ppm의 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 포함하는 수용액을 각 중금속 이온에 첨가하고 25°C에서 10~120분간, 시간 간격을 주면서 교반시켰다. 그 수용액을 여과해서 얻은 여액 중의 중금속

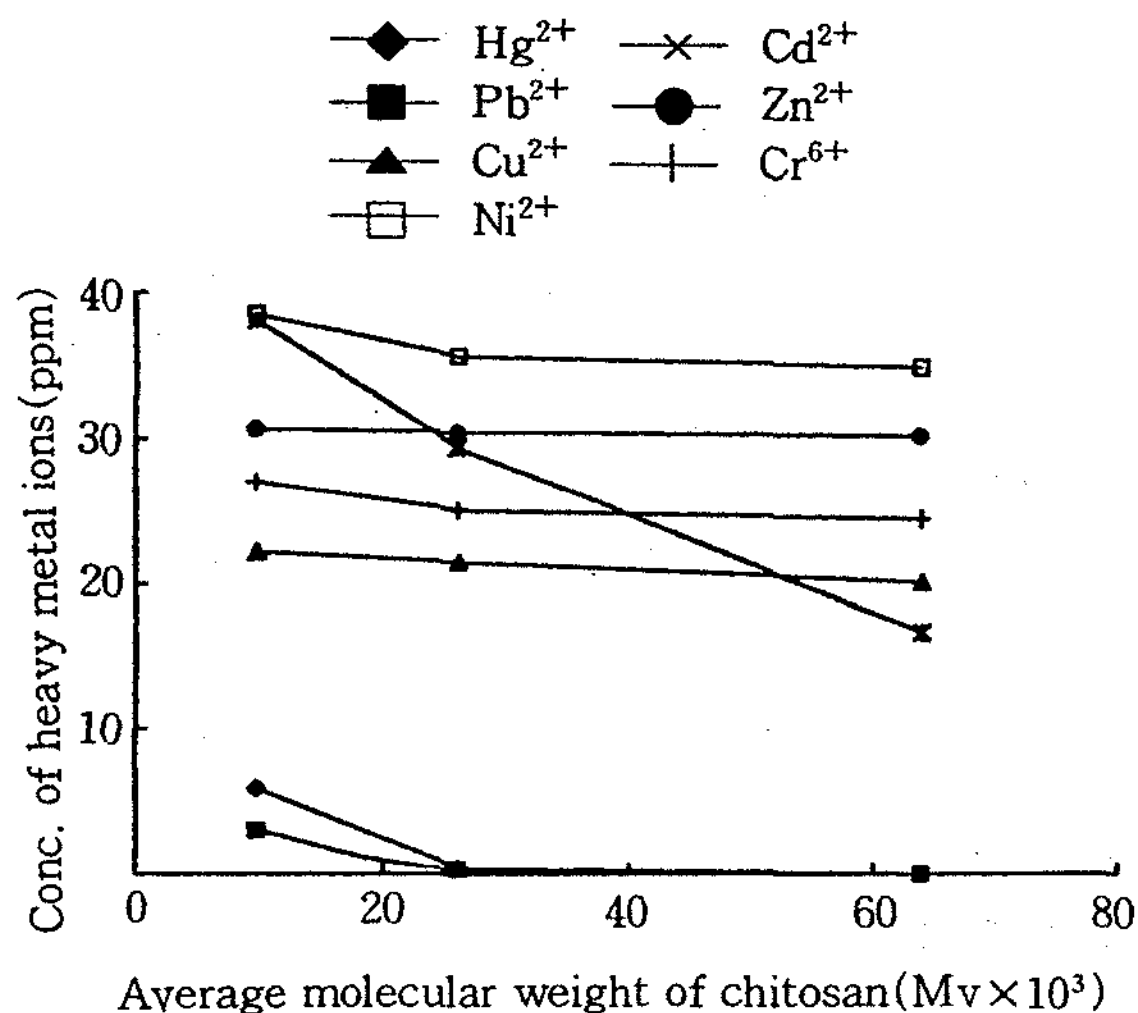


Fig. 3. Variation of concentration for heavy metal ions by different average molecular weight of chitosan.

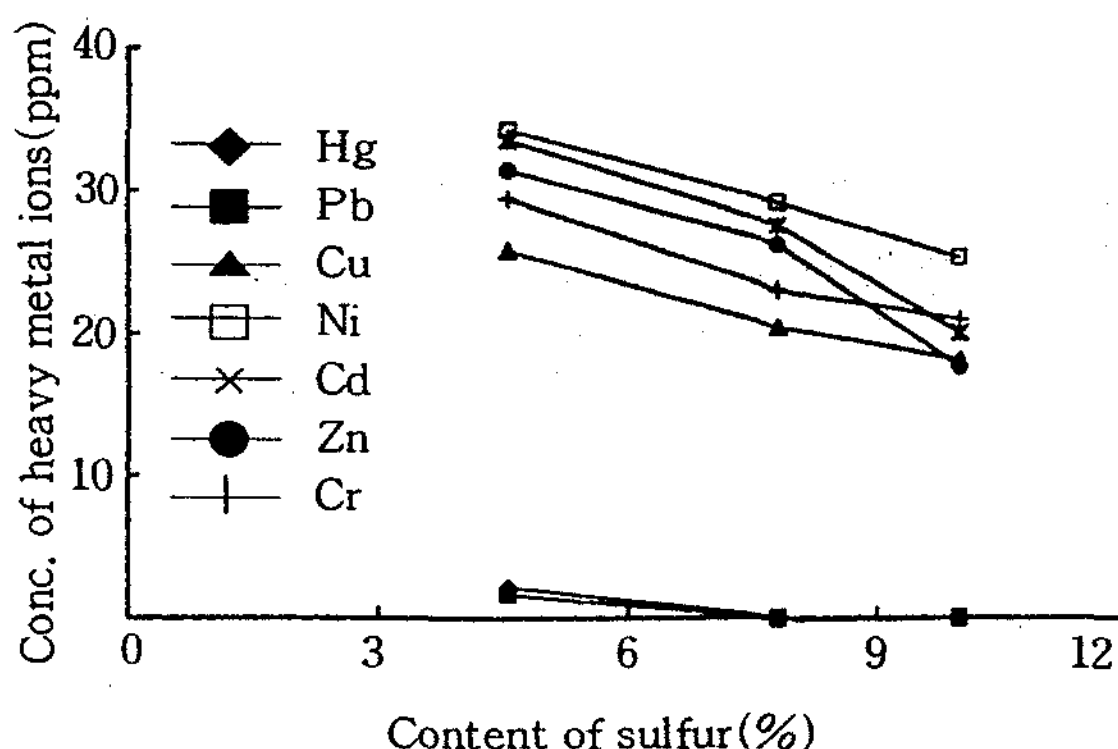


Fig. 4. Variation of concentration for heavy metal ions by different content of sulfur.



이온의 존재량을 교반 시간에 따라 측정한 결과를 반응 시간별로 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과로서  $Hg^{2+}$ 와  $Pb^{2+}$ 이온에서는 시간이 경과함에 따라 그 흡착능이 조금씩 증가하여 30분에서 ICP-ES 검출 한계인 0.012ppm과 0.060ppm까지 각각 떨어졌다. 그러나 대부분의 중금속 흡착능이 시간에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 흡착제와의 킬레이트 결합이 30분 이내의 극히 짧은 시간에 평형에 도달함을 의미한다.

4) pH에 따른 중금속 이온의 농도 변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액 100 mL에 100ppm의 N-dithiocar-boxy chitosan sodium salt를 포함하는 수용액을 각각의 중금속 이온에 첨가하고 25°C에서 30분간 교반시켰다. 그 수용액을 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 pH 1에서 pH 10의 범위에서 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6의 결과로 판단해 볼 때, pH 3 이하에서는 음이온성 고분자 응집제인 chitosan 유도체에 수소 이온이 영향을 주어 흡착능이 저하 되었으며, pH 8 이상의 염기에서는 히드록시 이온이 중금속 이온과 수산화물로 떨어지기 때문에 농도가 낮아지는 것으로 판단되었다. 특히,  $Hg^{2+}$ 와  $Pb^{2+}$ 이온은 pH 4 이상에서 우수한 흡착능을 보였으며, 대체적으로  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ 이온 등은 중간 영역 pH범위에서 pH의 영향을 크게 받지 않았다.

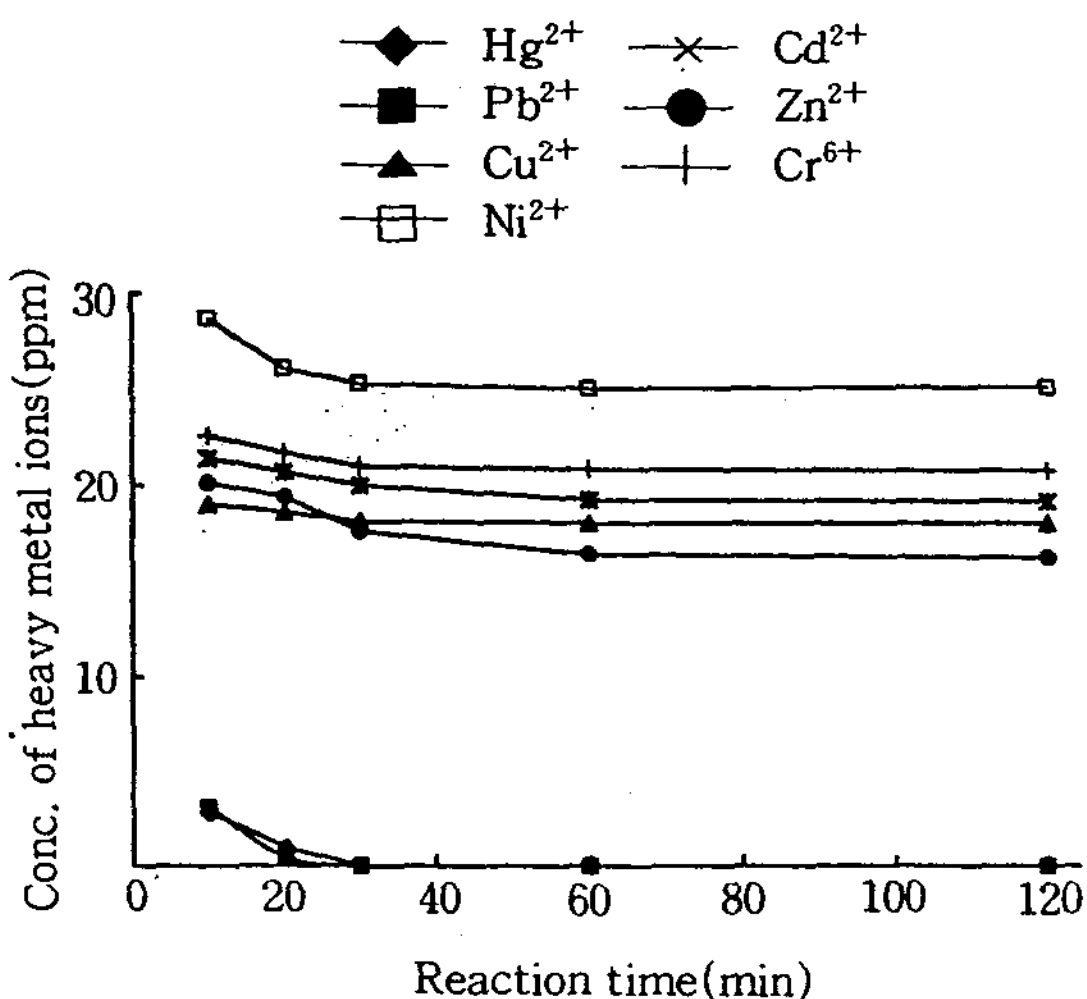


Fig. 5. Variation of concentration for heavy metal ions by various reaction time.

5) 반응 온도에 따른 중금속 이온의 농도 변화

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액 100 mL에 100ppm의 N-dithiocar-boxy chitosan sodium salt를 포함하는 수용액을 각 중금속 이온에 첨가하고 25°C에서 30분간 온도를 변화시키면서 교반시킨 다음, 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과는 반응 온도별로 Fig. 7에 나타내었다.  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ 이온은 반응 온도가 증가할수록 중금속 이온에 대한 흡착능이 증가함을 알 수 있었고,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ 이온은 반응 온도가 증가할수록 그 흡착능이 감소함을 알 수 있었다.

6) 비수용성 chitosan 유도체와의 비교실험

100ppm의 중금속 이온을 함유하는 표준용액(pH

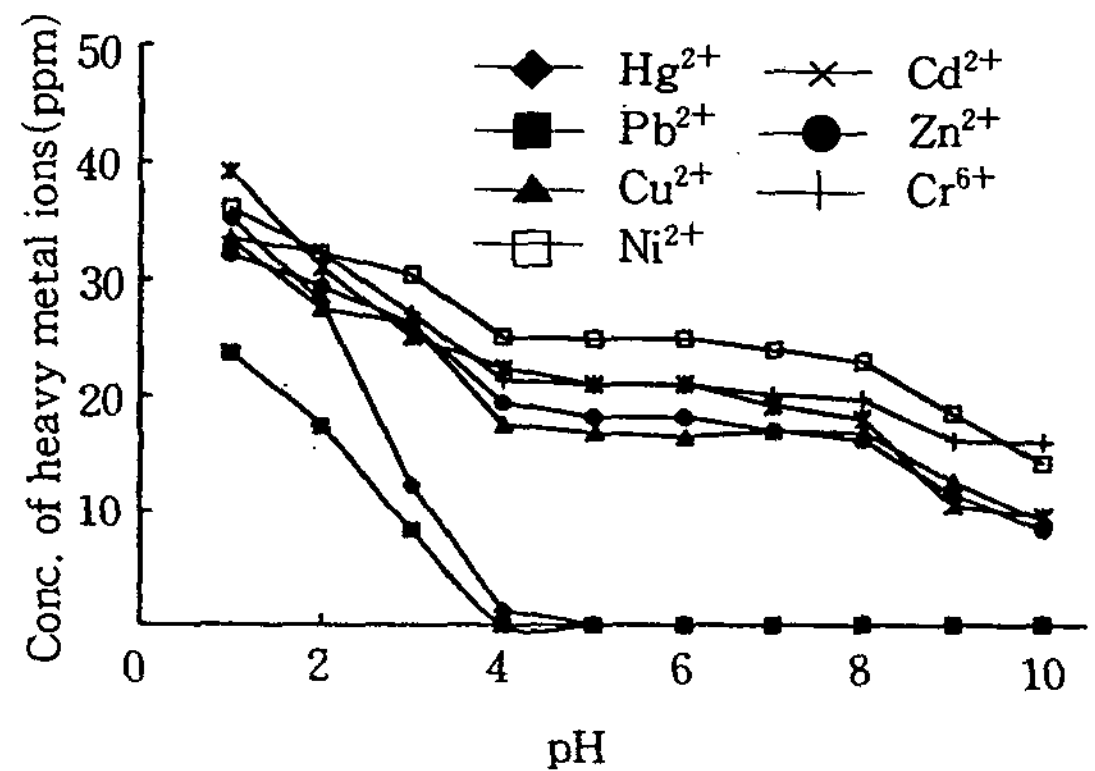


Fig. 6. Variation of concentration for heavy metal ions by pH 1~10 using water-soluble N-dithiocarboxy chitosan sodium salt.

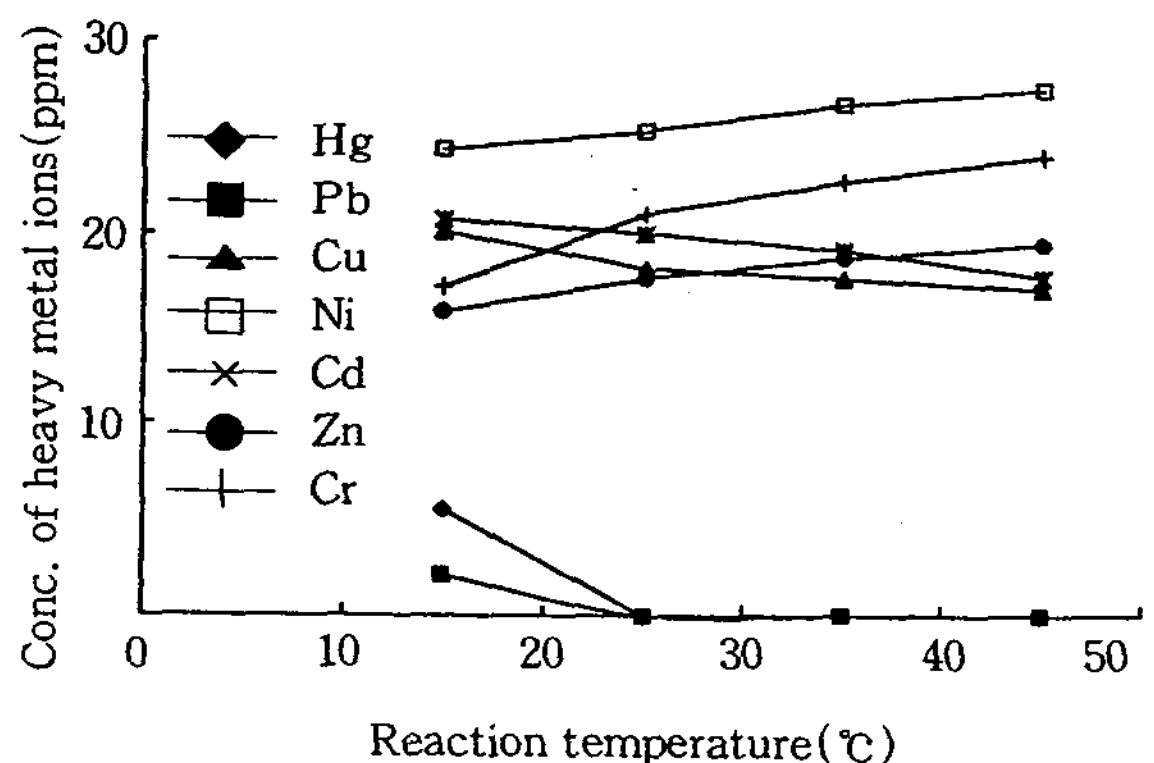


Fig. 7. Variation of concentration for heavy metal ions by various reaction temperature.

2~10)에 비수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt(탈 아세틸화도 76.5%, 분자량 666,000)을 각 중금속 이온에 대해 100ppm을 첨가하고 25℃에서 30분간 교반시킨 후, 여과해서 얻은 여액 중의 중금속 이온을 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt가 비수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt보다 우수한 흡착능을 나타냄을 알 수 있었다. 수용성 chitosan 유도체의 경우 이온결합에 의해 비 수용성 chitosan 유도체보다 효과적인 킬레이트 착물을 이룸으로서 높은 흡착력을 나타낸다고 생각된다.

#### IV. 수용성 N-Dithiocarboxy chitosan sodium salt의 현장 적용 실험

실제로 산업현장에서 중금속 이온 처리 방법과 동일한 조건으로, 100ppm의 중금속 이온을 포함하는 표준 용액 100mL에 10% 수산화나트륨 용액(50,000ppm)을 첨가한 후 소석회와 보조 응집제로 사용되는 polyacrylamide계 음이온 응집제를 소량 첨가한 경우와 동일한 조건하에서 수산화나트륨 용액 대신 100ppm의 chitosan 유도체를 첨가한 경우 및 chitosan 유도체 단독으로 중금속 이온을 처리한 경우를 비교 검토하여 Table 3에 나타내었다. 그 결과 수산화나트륨 용액 대신 chitosan 유도체를 첨가하여 처리한 것이 Ni<sup>2+</sup> 이온을 제외한 모든 중금속 이온에 대해 월등히 우수한 효과를 나타내었고, chitosan 유도체만을 넣어 처리한 것은 Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> 이온에 대해서 우수한 효과를 보였다. 소석회와 보조 응집제로 사용되는 poly-

acrylamide계 음이온 응집제를 소량 첨가하는 것은 빠른시간에 입자를 뭉치게 하여 침강 효과를 높이기 위함이다.

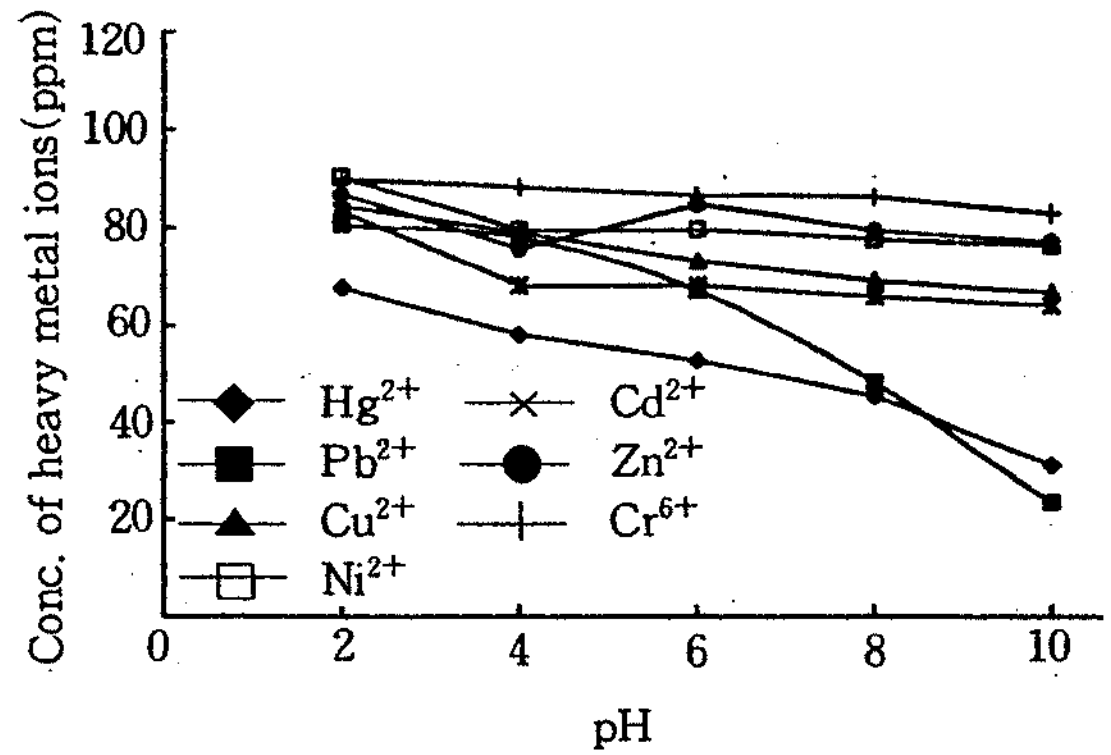


Fig. 8. Variation of concentration for heavy metal ions by N-dithiocarboxy chitosan sodium salt.

#### V. 결 론

1. 출발물질로 chitin을 탈아세틸화 하여 chitosan을 얻었고, 이를 산 존재하에서 효소를 첨가하여 수용성 chitosan을 얻었으며, 다시 이것을 알칼리 금속 존재하에서 이황화탄소와 반응시켜 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt를 합성 하였다.
2. 분자량이 9,000~120,000 범위인 chitosan을 이황화 탄소와 반응하여 얻어진 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt 흡착제로 중금속 이온 흡착 실험을 한 결과, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup>이온은 분자량에 거의 영향을 받지 않았지만, 나머지 중금속 이

Table 3. Variation of concentration for heavy metal ions by comparison of chitosan adsorbent with commercial adsorbent

Heavy metal ion adsorbent	Concentration of heavy metal ions(ppm)						
	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>6+</sup>
NaOH(10%) + CaCO <sub>3</sub> + Polyacrylamide (Anion)	12.74	5.453	3.720	0.310	2.990	17.86	62.83
Chitosan Derivative + CaCO <sub>3</sub> + Polyacrylamide(Anion)	LDL	LDL	2.459	6.724	1.250	1.765	19.25
Chitosan Derivative	-	-	18.12	25.32	20.01	12.50	21.0

\* ICP-AES detection limit : Hg 0.012ppm 252.65nm  
: Pb 0.060ppm 220.35nm

\* LDL : the lower values of detection limits of ICP-AES

은은 분자량이 증가 할수록 흡착능이 증가하였다.

3. 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt 의 원소분석 결과 황의 함량이 많을수록 중금속 이온 흡착능이 증가 하였다.

4. 반응시간에 따른 중금속 이온 흡착능은 대체로 30~60분 사이에 최고에 도달하는데, 이는 흡착제와 의 킬레이트 결합이 30분 이내의 짧은 시간에 평형에 도달함을 의미한다.

5. pH에 따른 중금속 이온 흡착능은 중성 pH에서 는 pH에 거의 영향을 받지 않지만, 강산에서는 수소 이온의 영향으로 흡착능이 떨어지며 강염기에서는 수 산화물로 침전이 일어나 흡착능이 우수한 결과를 나타 내었다.

6. Chitosan 및 비수용성 N-dithiocarboxy chito- san sodium salt보다 수용성 N-dithiocarboxy chi- tosan sodium salt가 중금속 이온 흡착능이 우수함을 알 수 있었다.

7. 현장 적용 시험결과 수용성 N-dithiocarboxy chitosan sodium salt의 흡착능은 기존의 중금속 이 온 처리제인 수산화나트륨 보다 소량으로 우수한 결과 를 얻었고, 생분해성 천연 고분자로 2차 환경오염의 우려가 적어 유용한 중금속 이온 응집제로 이용될 수 있으리라 생각된다.

8. 중금속 이온  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{6+}$ 이온중에서  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ 이온 은 환경보전법 시행규칙(1981. 8. 24, 보사 682호)에 규정된 환경기준 및 배수기준<sup>30)</sup> 이하로 처리될 수 있 음을 알 수 있었다.

중금속 이온	환경보전법상 중금속 이온 배수기준	수용성 chitosan 유도체로 처리후 중금속 이온농도
$Hg^{2+}$	0.005ppm 이하	0.012ppm 이하
$Pb^{2+}$	1.000ppp 이하	0.060ppm 이하
$Cu^{2+}$	3.000ppm 이하	2.450ppm
$Cd^{2+}$	0.100ppm 이하	1.250ppm
$Zn^{2+}$	5.000ppm 이하	0.053ppm 이하
$Cr^{6+}$	0.500ppm 이하	19.25ppm

(단, 위의 표는 각각의 중금속 이온에 대해 흡착제의 양을 100ppm 첨가 했을 때에 결과를 나타낸 것이다.)

문 헌

1. Braconnot, H. *Ann. Chi. Phy.* 1811, 79, 265.
2. Odier, A. *Mem. Soc. Hist. Nat. Paris*, 1823, 1, 29.
3. Rought, C. *Comp. Rend.* 1859, 48, 792.
4. Hirano, S. ; Noishiki, Y. *J. Biomed. Mater. Res.* 1985, 19, 413.
5. Horton, D. ; Just, E. K. *Carbohydr. Res.* 1973, 23, 173.
6. Kaifu, K. ; Tomai, J. *Biomed. Mat. Res.* 1982, 16, 157.
7. Muzzarelli, R. A. A. ; Tanfani, F. ; Zmannell, M. *Carbohydr. Res.* 1984, 126, 225.
8. Kojima, K. ; Yoshikuni, M. ; Suzuki, T. *J. Appl. Polym. Sci.* 1979, 24, 1587.
9. Bough, M. A. *Food Product Development.* 1977, 11, 90.
10. Maruka, R. ; Suder, B. J. ; Wightman, J. P. *J. Appl. Polym. Sci.* 1982, 27, 4827.
11. Kurita, K. ; Sannan, T. ; Iwakura, Y. *ibid.* 1979, 23, 511.
12. Hirano, s. ; Kondo, Y. ; Nakzawa, Y. *Carbo- hydr. Res.* 1982, 100, 431.
13. Austin, D. R. ; Barrine, C. J. ; Zikakis, J. P. *Science.* 1981, 212, 749.
14. Asano, T. ; Hayakawa, H. ; Suzuki, T. *Proc. Ist. Int. Conf. Chitin/Chitosan.* 1978, 231.
15. Sakaguchi, T. ; Nakajima, A. *Proc. 2nd. Int. Conf. Chitin/Chitosan.* 1982, 1778.
16. Masri, M. S. ; Reuter, F. W. ; Friedman, M. *J. Appl. Polym. Sci.* 1974, 18, 675.
17. Roberts, G. A. F. ; Domszy, J. G. *Int. J. Biol. Macromoll.* 1982, 4, 373~377.
18. Pearson, F. G., R. H. Marchessault, and C. Y. Liang. Infrared spectra of crystalline polysaccharides. V. chtin. *J. Polymer Sci.*, 1960, 153:101~116
19. Kurita, K., Y. Koyma, and S. Chikaoka. Studies on chitin X VI. Inlunce of controlled side chain introduction to chitosan on the ad- sorption of copper ( II ) ion. *Polymer. J.*, 1988, 20(12):1083~1089.