

Crab Shell로부터 추출한 중금속 흡착제들의 특성

현근우 · 이찬기^{*} · 이해승^{**}

강원도보건환경연구원 · 강원대학교 환경생물공학부^{*} · 강원도립대학 환경위생학과^{**}

Characteristics of Heavy Metal Ion Adsorbent Extracted from Crab Shell

Geun-Woo Hyun · Chan-Ki Lee^{*} · Hae-Seung Lee^{**}

Health and Environment Institute, Kangwon Province

Dept. of Environmental Engineering, Kangwon National University^{}*

*Dept. of Environmental Sanitary, Kangwon Province College^{**}*

Abstract

This study were compared the adsorption characteristics of heavy metal ions by crab shell, treated crab shell with 2N-HCl, treated crab shell with 4%-NaOH, chitin and chitosan.

Using crushed crab shell, the heavy metal ions removal rates of Cd^{2+} and Zn^{2+} were about 70~80% in 45 minutes, but the removal rates of Cu^{2+} , Cr^{6+} and Pb^{2+} was less than 10%, 10% and 30%, respectively. For the by products of crab shell by 2N-HCl treatment, it was shown that the removal rates of Cu^{2+} and Pb^{2+} were about 70~80% in 45 minutes reaction. But, some problems were observed, that the contained protein in crab shell was changed into gel in the mixing solution after a few hours. For the by-products of crab shell by 4%-NaOH treatment, the removal rates of Pb^{2+} and Zn^{2+} were about 90% in 45 minutes, and those of Cd^{2+} and Cu^{2+} were about 80%. But, the removal rate of Cr^{6+} was less than 5%. Adsorption capacity of chitin and chitosan powder was better than those of the other by-products. The more adding to the adsorbent dosages increased the removal rates, and the adsorption reaction was rapidly occurred in a few minute.

Using 1.0 wt% chitin powder, the heavy metal removal rates were ordered Cu^{2+} (94%) > Zn^{2+} (89%) > Cd^{2+} (88%) > Pb^{2+} (77%) > Cr^{6+} (58%) in 45 minutes. Using 1.0 wt% chitosan powder, the heavy metal removal rates were ordered Cu^{2+} (99%) > Pb^{2+} (96%) > Cd^{2+} (79%) > Zn^{2+} (71%) > Cr^{6+} (46%) in 45 minutes. The degree of deacetylation by prepared chitosan was 91%.

The Freundlich adsorption isotherm of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} , when it was applied to 1.0 wt% chitosan powder in 15 minutes, can be acceptable very strictly. The equation constant(1/n) for Cu^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} were 0.54, 0.41 and 0.23, respectively.

I. 서 론

일반적으로 흡착처리에는 여러 영향 중 폐수의 수소이온농도, 흡착제의 공극, 온도, 비표면적 및 교환성 양이온종 등이 작용하는 것으로 알려져 있으며,¹⁾ 천연 킬레이트 고분자로서 대표적인 것이 chitin과 chitosan이다. chitosan의 폐수처리 효과는 크게 흡착에 의한 효과와 응집에 의한 효과로 구분할 수 있다. Chitosan이 Hg, Pb, Cu 등과 같은 중금속을 제거할수 있는 것은 주로 흡착에 의한 효과이고, 콜로이드나 현탁입자를 분리하는 것은 응집에 의한 효과라는 것이 알려져 있다.²⁾

Chitosan은 chitin과 달리 formic acid, lactic acid, ascorbic acid, acetic acid 등 유기산의 수용액이나 묽은 염산과 같은 무기산에 잘 용해되는 특성을 가지고 있다.³⁾ 이러한 chitosan은 인체에 무독하고, 막형성능, 유화능, 흡착능 등이 뛰어난 의약, 환경, 식품 등의 분야에서 효소 고정화용 담체, 항종양제 및 항콜레스테롤제, 응집제, 흡착제, 유화제 등으로 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 천연 유기고분자 물질의 하나인 chitosan은 chitin을 탈아세틸화하여 얻어지는데, 유리아미노기의 증가로 중금속 이온에 대해 더욱 우수한 흡착능을 갖게 된다고 Mima 등⁸⁾은 발표한 바 있고, 응집성은 탈아세틸화도가 높을수록 우수하다고 알려져 있다.⁴⁾

국내에서도 chitin 및 chitosan에 관한 제조와 물적특성에 관한 연구가 진행되고 있으며,^{9,10,11)} maleic acid¹²⁾, fumaric acid¹³⁾, 아크릴산 및 아크릴아미드¹⁴⁾ 등을 chitosan에 그래프트 공중합하여 응집효과를 높이는 방안도 연구되고 있다.

환경분야에 관한 연구는 주로 중금속의 흡착제거¹⁵⁻¹⁸⁾에 관하여 이루어졌으며, chitosan-금속결합은 대부분 chitosan film이나 chitosan powder에 의한 금속이온과의 흡착반응으로 간주되고 있고 chitosan에 결합된 금속이온의 양은 고분자의 결정 상태, 온도, 교반속도, 다른 이온의 존재 등 여러 요인에 의하여 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

수산폐기물로 배출되는 갑각류 외피로 제조하는 chitosan은 제조과정상 여러단계를 거치게 되는데

지금까지 각각의 처리단계에 따라 추출되는 물질들을 가지고 중금속의 흡착효율을 비교한 적은 없었다. 본 연구에서는 crab shell, 1N-HCl로 처리한 crab shell, 4%-NaOH로 처리한 crab shell, chitin 그리고 chitosan을 사용하여 중금속 이온(Cd²⁺, Cu⁶⁺, Pb⁶⁺, Cr⁶⁺, Zn²⁺)의 흡착특성을 비교·고찰하였다. 또한 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 흡착제 량과 중금속 이온의 흡착관계를 고찰하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

실험 재료는 강원도 S시 소재 게 가공공장에서 가공 처리후 폐기되는 붉은 대게의 껍질을 수거하여 깨끗이 수세한 후 50℃에서 열풍건조하고 1~2 mm정도로 분쇄한 후 사용하였다.

2. 실험방법

2.1 Chitin, chitosan의 추출

분쇄한 crab shell(원료갑각) 200g에 2N-HCl 용액 2L를 가하여 교반하면서 3시간 동안 상온에서 처리한 후 수세한 액의 pH가 중성이 될 때까지 수세한 다음 건조하였다. 이렇게 탈회분한 시료에 4%-NaOH용액을 시료 중량의 10배를 가하여 10 0℃에서 3시간 반응시켜 chitin을 제조했다. Chitosan은 chitin을 45%-NaOH용액 중에서 3시간 연속 처리함으로써 탈아세틸화하여 제조하였다(Fig 2).

Crab shell에서 chitosan을 제조할 때 추출할 수 있는 흡착물질의 재료는 Fig. 2의 제조과정별 생성물인 (a), (b), (c), (d), (e) 5가지였고, 이를 사용하여 각각의 제조과정별 중금속 이온의 흡착제거효율을 검토하였다.

Ⓐ: crab shell,

Ⓑ: crab shell을 2N-HCl로 처리한 재료(탄산칼슘만 제거)

Ⓒ: crab shell을 4%-NaOH로 처리한 재료 (단백질만 제거)

Ⓓ: chitin

Ⓔ: chitosan

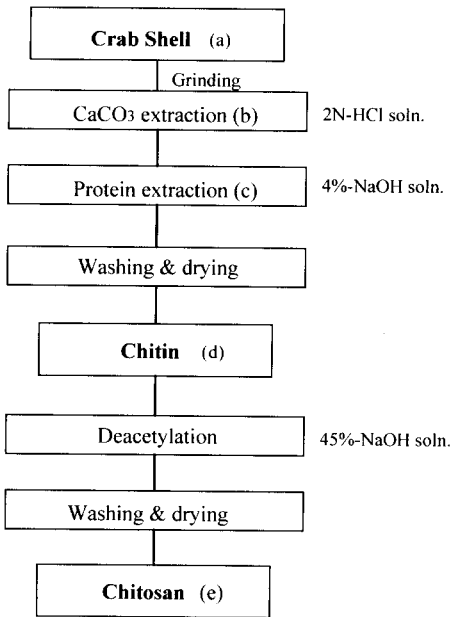


Fig. 1. Schematic flow diagram for the products of chitin and chitosan.

2.2 Chitin 및 Chitosan의 특성분석

제조한 chitosan을 KBr과 혼합하여 미세 분말로 만들고 압착하여 KBr discs plate로 만든 후 IR spectrum을 측정했다. IR spectrum은 일본 JASCO 사의 Infrared spectrophotometer (A-302)를 사용했다.

2.3 인공폐액의 흡착실험 방법

실험에 사용된 혼합 중금속 용액은 폐수 수질기준 항목인 Cu^{2+} , Cr^{6+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 을 대상으로 하였고, 제조에 필요한 중금속 함유용액은 일본의 순정화학(주)의 특급시약인 $CuCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, $CdCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ 을 사용하였다. 흡착물질의 재료는 crab shell로부터 제조 가능한 (a), (b), (c), (d), (e)를 사용했고, 각 재료(흡착제)들의 흡착효율을 보기 위해 첨가량과 시간의 변화에 따른 영향을 조사하였다.

중금속을 함유한 인공폐액 200mL를 코니칼비이커에 넣고 흡착물질을 각각 0.2g, 0.5g, 1g, 2g, 3g씩 첨가하고, 혼합액을 상온·상압에서 진탕회수

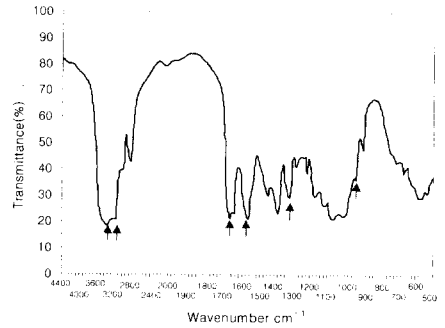


Fig. 2 IR spectrum of chitin.

200회/min, 진폭 4~5cm인 진탕기를 사용하여 5min, 15min, 45min, 100min, 200min 동안 각각 반응시키고, 30분 정치 후 시료를 채수하였다.

수용액의 pH가 알칼리성으로 될 경우 생기는 수산화물에 의한 침전을 최소화하기 위하여 Ammonium Hydroxide와 HCl을 사용하여 pH를 6.0으로 조정하였다. 또한 보정용액을 사용하여 흡착물질 혼합액과 동일 조건으로 실험한 후 그 값을 측정치에서 감해주었다. 측정기기는 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma: SPECTRO FLAME-ICP P/M)와 원자흡광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer: Varian Spectra AA/300)를 사용했다.

III. 실험결과 및 고찰

1. Chitin 및 chitosan의 구조와 탈아세틸화도

실험에서 제조한 chitosan의 IR spectrum을 측정하여 2878cm⁻¹에서의 흡광도와 1550cm⁻¹에서 구한 흡광도비(A1550/A2878)를 가지고, sannan 등¹⁹⁾이 제시한 검량선에 따라 계산한 결과 탈아세틸화도는 91% 였다.

Fig. 2.의 chitin은 3450cm⁻¹에서 -OH peak, 3264cm⁻¹에서 -NH peak, 1655cm⁻¹, 1550cm⁻¹, 1310cm⁻¹ 및 952cm⁻¹에서 아미드 I, II, III 및 CH₃ peak의 흡수띠가 나타났다.

Fig. 3.의 chitosan에서는 아미드 흡수띠가 대부

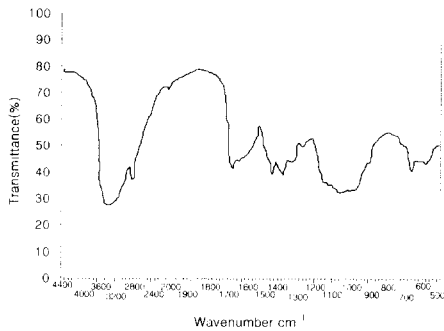


Fig. 3. IR spectrum of chitosan

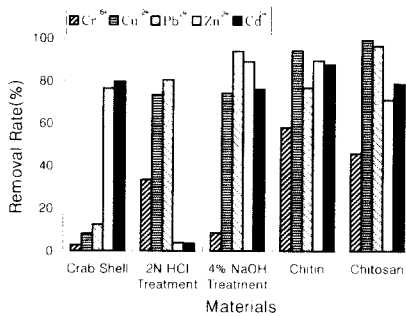


Fig. 4. Heavy metal ion removal rates by the adsorbents. (Reaction time: 45 minutes, Adsorbent dosage: 1wt%)

분 없어지고 1630cm⁻¹부근에서 -NH₂ 흡수띠가 나타났으며 1655cm⁻¹부근에서 =C=O에 귀속되는 흡수띠가 나타나지 않았다.

2. 재료별 흡착효율

Fig. 4는 각 흡착재료를 1wt% 첨가시킨 후 45분 동안 반응시킨 결과이다. 각 흡착재료 중 chitin과 chitosan은 Cr⁶⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺에서 71~99%의 흡착제거율을 보였으며, 특히 chitosan은 Cu²⁺, Pb²⁺이온에 대한 흡착제거율이 각각 99%, 96%였다.

4%-NaOH로 처리한 재료에서 비교적 높은 흡착제거율을 나타낸 것은 단백질을 제거하고난 상태에서 Ca 성분에 의한 응집효과로 판단되었다.

분쇄한 crab shell에서는 Zn²⁺과 Cd²⁺, 2N-HCl로 처리한 재료에서는 Cu²⁺와 Pb²⁺에서 73~80%의 흡착제거율을 보여주었으나, 시간이 경과할수록 재료

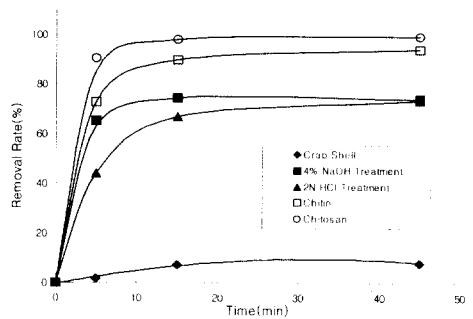


Fig. 5. Removal rate of Cu²⁺ ion by the adsorbents as the time change. (Initial concentration : 4.8mg/L, Adsorbent dosage : 1wt%)

에 포함된 단백질이 gel로 응고되는 문제점이 관찰되었다.

Fig. 4의 결과에 따른 중금속 이온의 선택성을 살펴보면 chitin은 Cu²⁺(94%) > Zn²⁺(89%) > Cd²⁺(88%) > Pb²⁺(77%) > Cr⁶⁺(58%), chitosan은 Cu²⁺(99%) > Pb²⁺(96%) > Cd²⁺(79%) > Zn²⁺(71%) > Cr⁶⁺(46%)의 흡착능 순서를 나타냈다.

위와 동일한 실험과정을 Sigma사의 chitin과 Aldrich사의 chitosan을 사용하여 동일 조건으로 검토한 결과 본 실험에서 제조한 chitin, chitosan의 경우와 유사한 결과를 보였다.

3. 시간경과와 흡착제 첨가량에 따른 재료별 흡착효율

시간에 따른 변화를 파악하기 위하여, 인공폐액에 흡착제를 각각 1wt%(2g) 첨가한 후 5, 15, 45, 100, 200분 동안 반응시켜 중금속 흡착효율을 분석하였다. 중금속의 흡착반응은 초기에 나타났으므로 그림은 45분 반응한 결과까지만 도시했다. 또한 흡착제 첨가량에 따른 변화를 파악하기 위하여 인공폐액에 흡착제를 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2 wt% 첨가했을 경우의 중금속 흡착제거효율을 분석하였다.

3.1 Cu²⁺

45분 반응 후 제거효율은 chitin, chitosan에서

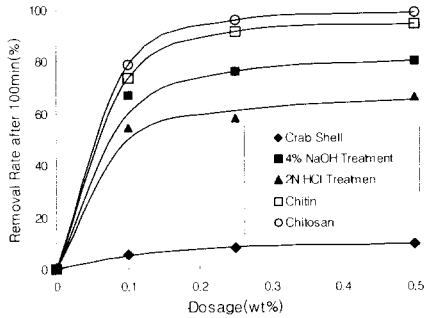


Fig. 6. Removal rate of Cu²⁺ ion in 100 minutes reaction by the adsorbents as the dosage change.

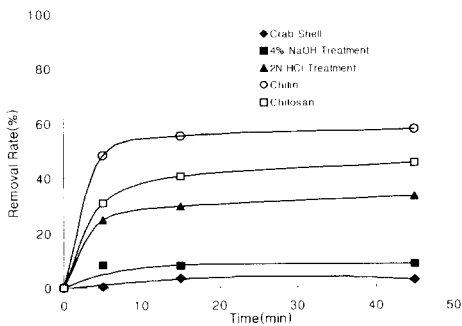


Fig. 7. Removal rate of Cr⁶⁺ ion by the adsorbents as the time change. (Initial concentration : 4.6 mg/L, Adsorbent dosage : 1wt%)

각각 94.1%, 99.1%의 높은 흡착율을 나타냈으며 15분 경과시 흡착평형시간에 도달했다. 2N-HCl로 처리한 재료와 4%-NaOH로 처리한 재료는 45분 경과시 각각 73.4%와 74.0%의 제거효율을 나타냈다. Crab shell은 Cu²⁺이온에 대한 제거효율이 10% 이하였다(Fig. 5).

100분 반응 후의 결과를 가지고 흡착제들의 첨가량에 따른 변화를 살펴보면 0.5wt% 첨가시 chitin, chitosan에서 각각 94.6%, 99.0%의 제거효율을 나타냈으며, 2N-HCl로 처리한 재료와 4%-NaOH로 처리한 재료는 각각 66.1%와 80.3%의 제거효율을 나타냈다. Crab shell은 첨가량을 증가

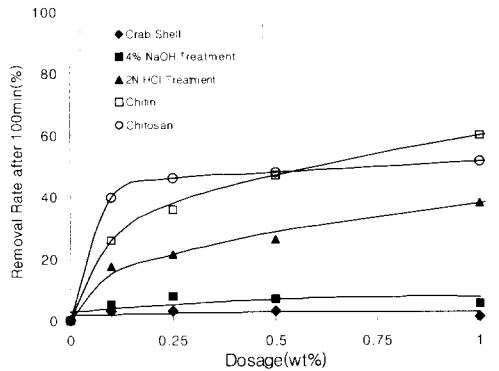


Fig. 8. Removal rate of Cr⁶⁺ ion in 100 minutes reaction by the adsorbents as the dosage change.

시켜도 제거효율이 높아지지 않았다(Fig. 6). Cu²⁺이온을 제거하는 데에는 chitin, chitosan이 모두 94%이상의 높은 흡착 제거효율을 보였다.

3.2 Cr⁶⁺

Cr⁶⁺이온은 분석한 5개 중금속 중에서 가장 제거효율이 낮았다. Crab shell과 4%-NaOH로 처리한 재료는 별다른 처리효과를 가지지 못하였으나, chitin과 chitosan은 45분 경과시 57.9%, 45.7%의 제거효율을 보여 가장 좋은 결과를 보여주었다(Fig. 7).

흡착제들의 첨가량에 따른 Cr⁶⁺이온의 흡착제거 실험에서도 chitin, chitosan은 흡착제거율이 67.7%, 54.1%로 높았다. Chitin은 첨가량이 증가할수록 흡착효율이 증가하는데 비하여, chitosan은 0.25wt% 첨가시 흡착평형에 도달하였고 첨가량이 그 이상 증가하여도 제거효율은 50% 내외로 일정했다(Fig. 8).

3.3 Cd²⁺

Cd²⁺이온은 100분 경과시 4%-NaOH로 처리한 재료, chitin, chitosan에서 각각 91.3%, 90.9%, 86.8%의 제거효율을 나타냈다. Crab shell은 85.5%의 흡착제거효율을 나타냈으나 2N-HCl처리한 재료에서는 흡착제거효율이 5% 이하였다(Fig. 9).

Crab shell에서는 Ca과 Mg의 용출량이 각각

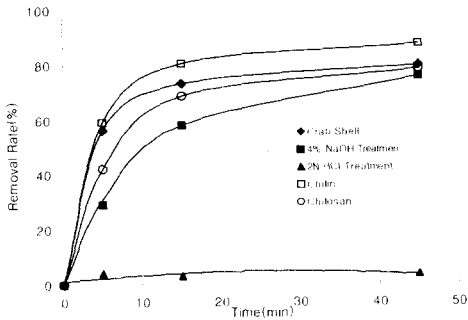


Fig. 9. Removal rate of Cd^{2+} ion by the adsorbents as the time change. (Initial concentration : 5.7 mg/L, Adsorbent dosage : 1wt%)

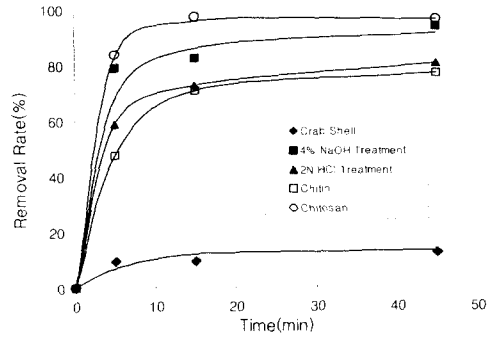


Fig. 11. Removal rate of Pb^{2+} ion by the adsorbents as the time change. (Initial concentration : 2.1 mg/L, Adsorbent dosage : 1wt%)

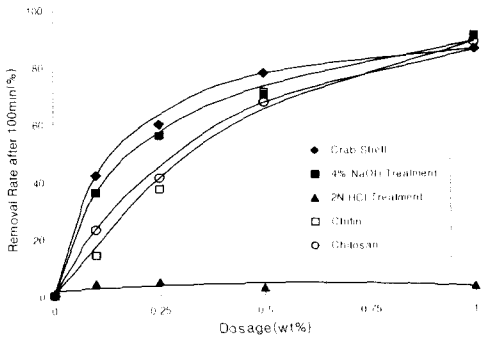


Fig. 10. Removal rate of Cd^{3+} ion in 100 minutes reaction by the adsorbents as the dosage change.

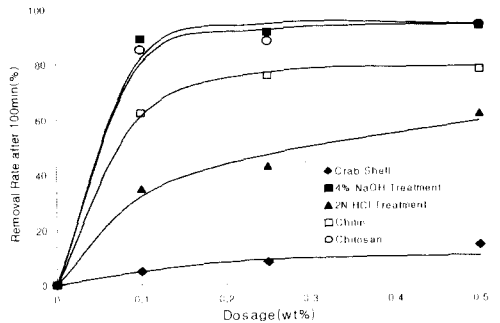


Fig. 12. Removal rate of Pb^{2+} ion in 100 minutes reaction by the adsorbents as the dosage change.

15.04mg/g과 2.37 mg/g, 4%-NaOH로 처리한 재료에서는 Ca과 Mg의 용출량이 각각 1.04mg/g과 6.96mg/g을 나타냈는데 이는 원 재료에 포함된 칼슘성분이 용출된 때문으로 판단된다.

흡착제들의 첨가량에 따른 변화를 보기 위하여 100분 경과 후의 결과를 살펴보았다. 1wt% 첨가시 4%-NaOH로 처리한 재료, chitin, chitosan, crab shell에서 각각 90.3%, 89.9%, 86.8%, 85.5%의 제거효율을 나타냈다(Fig. 10).

흡착제의 첨가량이 비교적 낮았을 때 Cd^{2+} 이온의 제거효율이 4%-NaOH로 처리한 재료와 crab shell에서 비교적 높았던 것은 칼슘성분의 용출 때문으로 판단된다. 주목할만한 점은 chitin과 chito-

san에서 Cd^{2+} 이온의 제거효율은 흡착제의 첨가량이 증가할수록 높아진다는 사실이었다.

3.4 Pb^{2+}

45분 경과시 제거효율은 chitosan, 4% NaOH로 처리한 재료에서 각각 96.2%, 93.8%의 높은 흡착율을 나타냈으며, 이중 chitosan은 15분 경과시 흡착평형시간에 도달하는 급속한 흡착효과를 나타냈다. 2N-HCl로 처리한 재료와 chitin에서는 45분 경과시 각각 80.4%, 76.7%의 제거효율을 나타냈으나, crab shell은 제거효율이 낮았다(Fig. 11). Chitosan을 첨가할 경우에는 Pb^{2+} 이온의 제거효율을 보면 10분 이내에 흡착평형에 도달했음을 알 수

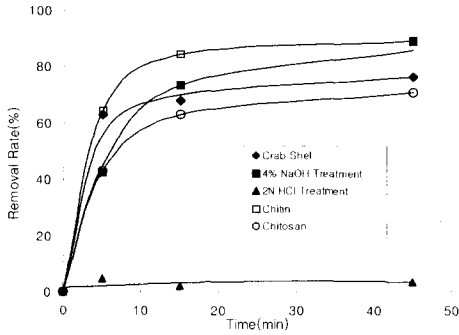


Fig. 13. Removal rate of Zn^{2+} ion by the adsorbents as the time change. (Initial concentration : 5.6 mg/L, Adsorbent dosage : 1wt%)

있었다.

흡착제들의 첨가량에 따른 변화를 보면 0.5wt% 첨가시 chitosan과 4%-NaOH로 처리한 재료에서는 93.8%와 93.6%의 제거효율을 나타냈으며, chitin과 2N-HCl로 처리한 재료에서는 77.8%와 60.7%의 제거효율을 나타냈다. Crab shell은 첨가량을 증가시켜도 제거효율이 좋아지지 않았다(Fig. 12).

3.5 Zn^{2+}

Zn^{2+} 이온의 제거효율은 4%-NaOH로 처리한 재료와 chitin에서 95.8%와 92.3%의 높은 제거효율을 나타냈다. Crab shell과 chitosan에서는 81.6%와 79.4%의 흡착제거효율을 나타냈으며, 2N-HCl로 처리한 재료에서는 흡착제거효율이 5% 이하였다(Fig. 13).

흡착제 첨가량에 따른 변화를 보기 위하여 100분 경과 후의 결과를 살펴보면, 1 wt% 첨가시 4% NaOH로 처리한 재료, chitin, crab shell, chitosan에서 95.8%, 92.3%, 81.6%, 79.4%로 나타났다(Fig. 14). Chitin과 chitosan에서 Zn^{2+} 이온의 제거효율은 흡착제의 첨가량이 증가할수록 비례하여 높아졌는데 이러한 변화는 Cd^{2+} 이온과 비슷한 경향이 있었다. 또한, Cd^{2+} 이온의 제거 경향과 마찬가지로 흡착제의 첨가량이 1%이하일 때 4%-NaOH처리한 재료와 crab shell에서 제거효율이 비교적 높았다.

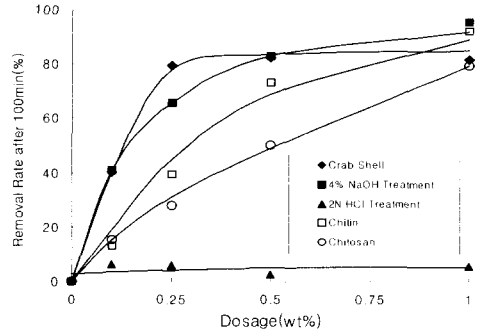


Fig. 14. Removal rate of Zn^{2+} ion in 100 minutes reaction by the adsorbents as the dosage change.

이러한 결과도 칼슘성분의 용출에 기인된 것으로 판단된다.

4. 등온흡착식에 의한 고찰

한 정해진 온도에서 θ 의 농도(압력) 의존관계를 나타낸 것을 등온흡착식이라고 한다. Freundlich 등온흡착식은 액체용액으로부터의 흡착에 자주 적용되는 경험식이다.

Chitosan에 의한 흡착제거는 반응시간 초기(5~15분)에 가장 활발히 이루어졌고, 특히 Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 이온의 제거효율은 첨가량이 많을수록 높은 제거율을 보이는 경향이 뚜렷했다. 따라서 반응시간은 15분에서의 흡착제거효율 결과를 가지고 Freundlich 등온흡착식에 적용하였다.

Freundlich 등온흡착식은

$$X/M(\theta) = K \times C_1/n$$

위 식의 양변에 log를 취하면

$$\log X/M = 1/n \log C + \log K$$

여기서, M : 흡착제의 무게

X : 흡착된 물질의 흡착량

C : 잔존 용액중의 중금속이온 농도

K, n : 반응조건에 따른 상수

위의 조건에 따라 분석한 결과값은 Table 1.과 같다.

Table 1. Freundlich's equation and analytical data by chitosan powder after 15 minutes reaction.

comp- onents	C($\mu\text{g/L}$)	X(μg)	M(g)	logX/M	1/n	log K
Cu ²⁺	899	780.2	0.5	3.19	0.54	1.59
	314.5	897.1	1.0	2.95		
	99.6	940.1	2.0	2.67		
	47.7	950.5	3.0	2.50		
Cr ⁶⁺	2990	322.0	0.5	2.81	12.25	-39.7
	2776	364.8	1.0	2.56		
	2723	375.4	2.0	2.27		
	2620	396.0	3.0	2.12		
Cd ²⁺	4286	282.8	0.5	2.75	0.41	1.24
	3129	514.2	1.0	2.71		
	1793	781.4	2.0	2.59		
	997	940.6	3.0	2.50		
Pb ²⁺	190	382.0	0.5	2.88	1.24	0.09
	90.0	402.0	1.0	2.60		
	53.3	409.3	2.0	2.31		
	50.0	410.0	3.0	2.14		
Zn ²⁺	4520	216.0	0.5	2.64	0.23	1.78
	3647	390.6	1.0	2.59		
	2069	706.2	2.0	2.55		
	1061	907.8	3.0	2.48		

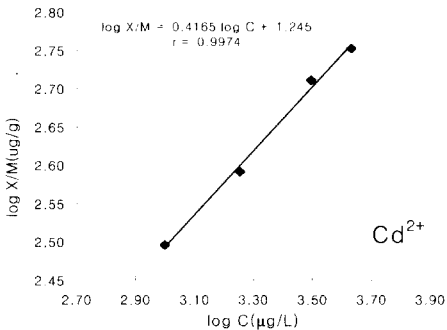


Fig. 15. Freundlich plot of adsorption isotherm for Cd²⁺ after 15 minutes reaction.

일반적으로 Freundlich 등온흡착식에 있어서 1/n의 값이 0.1~0.5범위에서는 흡착이 잘 일어나고 2 이상이면 흡착이 어렵다고 알려져 있다.²⁰⁾

1/n 값은 흡착제 첨가량의 증가에 따라 비례적

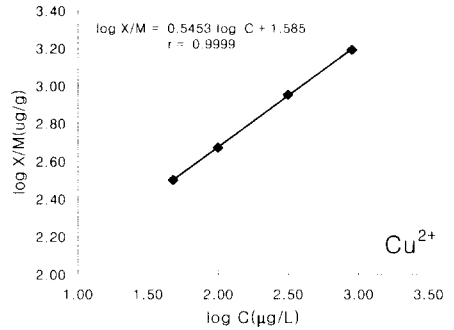


Fig. 16. Freundlich plot of adsorption isotherm for Cu²⁺ after 15 minutes reaction.

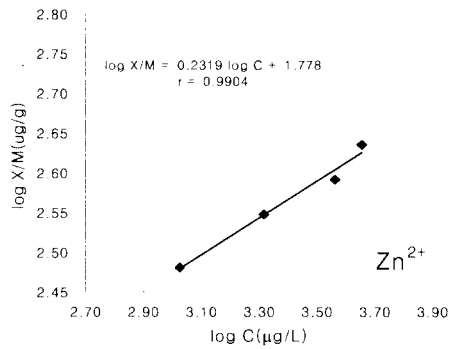


Fig. 17. Freundlich plot of adsorption isotherm for Zn²⁺ after 15 minutes reaction.

으로 높은 흡착제거효율을 보인 Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺에서 각각 0.54, 0.41, 0.23으로 나타나 등온흡착식에 잘 적용되는 것으로 나타났다. Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺에 대한 분석한 등온흡착 그래프는 Fig. 15, Fig. 16, Fig. 17.에 도시하였다.

Cr⁶⁺과 Pb²⁺에서 1/n값이 높은 것은 첨가량의 증가에 따른 흡착제거효율의 변화가 적었기 때문이다.

IV. 결 론

Crab shell, 1N-HCl로 처리한 crab shell, 4%-NaOH로 처리한 crab shell, chitin 그리고 chitosan을 사용하여 중금속 이온의 흡착특성을 고찰한 결과는 다음과 같았다.

각 재료별 흡착효율을 검토한 결과 ;

1. Crab shell은 45분 반응시 Cd^{2+} 과 Zn^{2+} 이온에서 70~80% 내외의 제거효율을 보일 뿐, Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} 이온의 제거효율은 각각 10%, 10%, 30% 이하였다.
2. 2N-HCl로 처리한 재료를 사용한 경우에는 45분 반응시 Cu^{2+} 와 Pb^{2+} 에서만 73~80%의 제거효율을 보였다. 그런데 시간이 경과하면 혼합액 중의 단백질이 gel상태로 응고되는 문제가 관찰되었다.
3. 4%-NaOH로 처리한 재료를 사용한 경우에는 45분 경과시, Pb^{2+} , Zn^{2+} 이온은 90% 내외, Cd^{2+} 과 Cu^{2+} 이온은 80% 내외의 제거효율을 보였다. Cr^{6+} 의 제거효율은 5%이하였다.
4. Chitin, chitosan을 사용한 경우에는 중금속 제거효율이 대부분 높았다. Cu^{2+} , Cr^{6+} , Pb^{2+} 의 경우 반응시간 초기 10분 이내에 흡착이 이루어졌고, Cd^{2+} , Zn^{2+} 은 chitin, chitosan의 첨가량이 많을수록 흡착효율이 증가되는 경향을 보였다.

Chitin, chitosan의 흡착능을 검토한 결과 ;

1. 1wt%의 Chitin을 사용하여 45분을 반응시킨 결과 Cu^{2+} (94%) > Zn^{2+} (89%) > Cd^{2+} (88%) > Pb^{2+} (77%) > Cr^{6+} (58%)의 흡착능 순서를 나타냈다.
2. 1wt%의 Chitosan을 사용하여 45분을 반응시킨 결과 Cu^{2+} (99%)> Pb^{2+} (96%)> Cd^{2+} (79%)> Zn^{2+} (71%)> Cr^{6+} (46%)의 흡착능 순서를 나타냈다. 제조한 chitosan의 탈아세틸화도는 91%였다.
3. Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 에 대하여 1wt%의 chitosan 분말로 15분 반응시킨 결과를 Freundlich 등온흡착식에 적용하면 1/n의 값이 각각 0.54, 0.41, 0.23로 잘 적용되었다. 즉, 첨가량이 많을수록 비례적으로 높은 흡착효율을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. 任宏, 金容旭 : 중금속 폐수처리에 대한 Zeolite

의 흡착효과(1), J. KSWPRC Dec., 15-22, 1989.

2. 이해순 : Chitosan을 이용한 폐수처리에 관한 연구, 석사학위논문, 성균관대학교, 1992.
3. Muzzarelli, R. A. A. : Chitin, Pergamon Press, Oxford, 58-65, 1977.
4. Bough, W. A. and D. R. Lands : Treatment of food processing wastes with chitosan and nutritional evolution of coagulated by-products, Proceedings of the international Conference on Chitin/ Chitosan,1, 218-230, 1978.
5. Knorr, D. : Use of chitinous polymers in food : A challenge for food reserch and development, Food Tech., 38, 85, 1984.
6. Senstad, C. and B. Mattiasson : Chitosan as a ligand carrier in affinity precipitation, Proceedings of the international Conference on Chitin/Chitosan, 4, 589-603, 1988.
7. Roberts, G. A. F. and K. E. Taylor : The preparation and characterization of chitin beads for use in chromatography, Proceedings of the international Conference on Chitin/Chitosan, 4, 577-588, 1988.
8. Mima, S., Miya, M., Iwamoto, R. and Yoshikawa, S. : Highly deacetylated chitosan and its properties, J. Appl. Polym. Sci., 28, 1909, 1983.
9. 이근태 등 3인 : 갑각류 외피의 유효이용을 위한 Chitin 및 Chitisan의 제조와 물성학적 특성에 관한 연구(1), Korean Fish. Soc. 28(4), 392-396, 1995.
10. 차시환 등 2인 : Chitosan의 단백질 회수에 관한 연구(1), 한국폐기물학회지, 제6권 제2호, 153-160, 1989.
11. 안호근 등 3인 : 폐 계, 새우껍질로부터 키토산의 직접제조에 관한 연구, 대한환경공학회지, 19(6), 1-10, 1997.
12. 박완준 : Chitosan에 대한 Maleic acid의 Graft 공중합과 그 공중합체의 응집 효과, 석사학위논문, 서울산업대학, 1991.
13. 김현숙 : Chitosan에 대한 Fumaric acid의 그라프트 공중합과 응집 효과 실험, 석사학위 논문

- 문, 서울산업대학, 1991.
14. 조용신 : Chitosan에 대한 아크릴산 및 아크릴아미드의 그래프트 공중합과 그의 응집 효과 실험, 석사학위 논문, 서울산업대학, 1991.
 15. 전수진 등 2인 : Chitin, Chitosan, Cellulose 및 혼합 Beads의 중금속이온 흡착특성에 관한 연구, 대한위생학회지, 10(2) 1-12, 1995.
 16. 김평수 : Chitin 및 Cellulose계 천연고분자 Chelates의 중금속이온 흡착특성에 관한 연구, 석사학위 논문, 한양대학교, 1987.
 17. 최환주, 키토산을 이용한 침출수 중의 중금속 이온 흡착, 석사학위논문, 조선대학교, 1995.
 18. 권성환 등 4인 : Chitosan Bead를 이용한 Cd 등의 중금속 이온의 흡착제거, 대한위생학회지, 11, 3, 21-27, 1996.
 19. Sannan. T., K. Kurita, K. Ogura and Y. Iwakura. : Studies on chitin : 7. I.R.spectroscopic determination of degree of deacetylation. J. Polymer, 19, 458-459, 1978.
 20. 橋本昭雄, 藤崎尚美 : 水處理技術, 15, 37-47, 1974.