

## N-Methylthiobenzyl-Chitosan Bead의 합성과 금속이온의 선택적 흡착능력

최한영\*\* · 한상문 · 안병제\* · 이성호\*\*\* · 유국현\* · 이승진  
서울보건대학교 환경보건학과\*\* · 이화여자대학교 약학과 ·  
동국대학교 화학과\* · 계명대학교 환경학부\*\*\*

## Synthesis of N-Methylthiobenzyl-Chitosan Beads and It's Selective Adsorption Abilities of Metal Ions

Han Yong Choi\*\* · Sang Mun Han · Byung Je Ahan\* · Sung Hoo Lee\*\*\* ·  
Kook Hyun Yu\* · Sung Jin Lee  
*Soeul Health Junier College, Sunghamsi, Korea\*\**, *Ewha Womans University, Seoul, Korea*,  
*Donguk University, Seoul, Korea\**, *Keimyung University, Seoul, Korea\*\*\**

### Abstract

Cross linked chitosan beads showed high selective adsorption abilities in order of  $Au^{3+} > Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Pt^{4+} > UO_2^{2+}$  ions in mixed solution of various metal ions at pH 4.5. N-methylthiobenzylated chitosan beads(MTB-chitosan beads) were prepared treating with p-(methylthio) benzaldehyde after cross linking of chitosan beads to give them a high selectivity in adsorption of metal ions. The MTB-chitosan beads demonstrated their selectivity on precious metals among various metal ions distinctively. Particularly, the MTB-chitosan had a peculiar selective adsorption on  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{2+}$ , and  $Hg^{2+}$  ions whilst the cross linked chitosan beads showed its high adsorption on  $Pd^{2+}$  at pH 1.1. On the other hand, the cross linked chitosan beads showed its superiority in selective adsorption on  $Au^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Hg^{2+}$  ions to the MTB-chitosan at pH 4.5 of the test solution. Thus metal selectivities were given to chitosan beads through chemical modifications.

Key words : Chitosan bead, N-methylthiobenzyl-chitosan, Heavy metal, Precious metal, Selective adsorption ability

### I. 서 론

석유화학 물질로부터 유래되는 많은 종류의 폐기물들은 자연계에서 정화능력의 한계를 넘어 생태계 파괴를 가속시키고 있고 인류의 생존마저 위

협하고 있다. 그중 합성고분자는 내분비계 교란물질로 알려져 있고 자연 환경 중에서 용이하게 분해되지 않으며, 소각로에서 Dioxin을 발생시켜 심각한 환경문제를 야기 시키고 있다. 그로 인해 전 세계적으로 합성고분자의 사용은 제한되고 있으며

대체 재료로서 새로운 환경 친화성 재료들의 개발과 재활용이 절실히 요구되어지고 있는 실정이다<sup>1-6)</sup>.

계와 새우의 껍질은 수산물 가공산업으로부터 대량으로 발생하는 유기성 폐기물로서 심각한 해양 오염을 일으키는 주된 오염물질중의 하나이다. 그러나 이 폐기물들은 천연 고분자의 하나인 키틴질로 이루어져 있고 국내에서는 이들 폐기물을 재활용하고 고부가가치의 물질을 생산하는 연구가 1970년대부터 꾸준히 연구되어 오고 있다. 이 키틴은 키토산 제조에 원료가 되는 재료로써 N-acetyl-D-glucosamine이  $\beta$ -(1,4)로 결합한 다당류 (poly- $\beta$ -1,4-N-acetyl-D-glucosamine)로 자연 환경중에서 생분해된다. 키틴은 환경 친화성이 높으며, 동물의 체내에 존재하는 Lysozyme에 의하여 가수분해되는 생체 적합성 고분자 재료이다. 이 키틴을 탈아세틸화한 Chitosan은 무독성 천연 고분자로서 많은 분야에 폭넓게 응용 되어지고 있고, 특히 폐수처리분야에서는 응집제로 많이 이용 되어지고 있다<sup>7-11)</sup>. 이들 계나 새우껍질은 다량의 키틴질과 탄산칼슘, 그리고 단백질로 구성되어 있으며 키틴의 정제에 있어서 탄산 칼슘은 묽은 염산으로, 단백질은 묽은 알칼리 용액으로 처리하여 정제할 수 있다. 이렇게 추출한 키틴을 강알칼리 용액으로 탈아세틸화하면 키토산이 얻어진다.

일반적인 이온 및 킬레이트 이온교환 수지는 Styrene과 Divinylbenzene의 공중합으로 제조되어 자연 환경중에서 반영구적으로 분해되지 않으며 소각시엔 다이옥신이 발생하는 물질로 보고 되고 있으며, 최근 심각한 사회문제로 대두된 내분비계 교란물질이 용출될 가능성이 대단히 높다. Chitosan은 그 분자에 Glucosamine pyranose 한 개당 한 개의 아미노기와 두 개의 수산기가 존재하고 있어 중금속에 대한 킬레이트 이온교환 수지 (Beads)로 사용할 수 있다. Chitosan Beads는 Chitosan 용액을 알칼리 용액중에 적하하는 것으로부터 쉽게 제조할 수 있다. 특히, 이 Chitosan beads는 알칼리 금속에 대하여서는 전혀 친화성이 없지만 전이 금속류에는 대단히 친화성이 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 전이 금속류중에서 어떤 금속이온에 보다 높은 선택성을 나타내는지에 대한 보고는 아직 없다. 한편, 금속류에 대한 키토산

의 흡착 Site는 아미노기로 알려져 있고<sup>12)</sup>, 한편 Chitosan beads는 산성 용액중에서 Proton이 아미노기에 결합되기 때문에 금속의 흡착이 일어나지 않는다.

본 연구에서는 Chitosan beads를 가교함으로써 산성 용액중에서 불용성의 Beads로 제조하고, 이 Beads가 전이금속류에 대하여 특히, 선택적으로 결합하는 금속이온은 무엇인지를 밝혔다. 또한 이 Beads에 황화합물을 도입함(p-methylthiobenzyl-chitosan bead, MTB-chitosan)으로써 산성용액중에서도 금속의 흡착이 가능한 표면적이 넓은 Chitosan beads를 제조하여 중금속 또는 귀금속에 대하여 선택적 흡착 능력이 높은 Beads를 개발하였기에 보고한다.

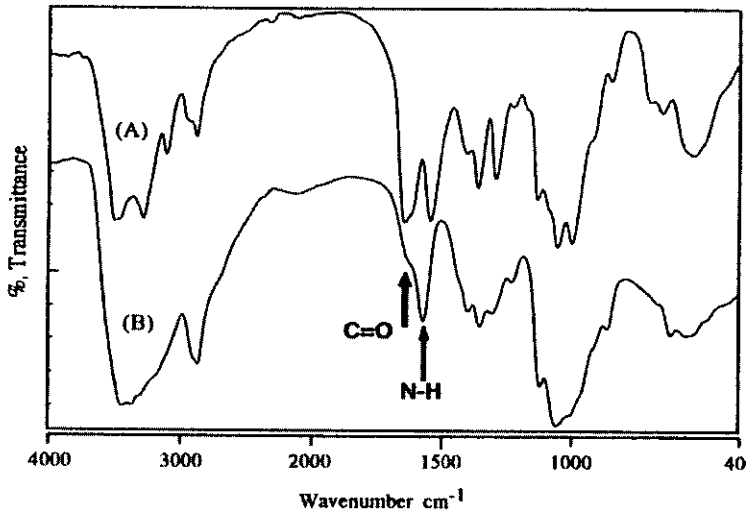
## II. 재료 및 방법

### 1. 기기 및 재료

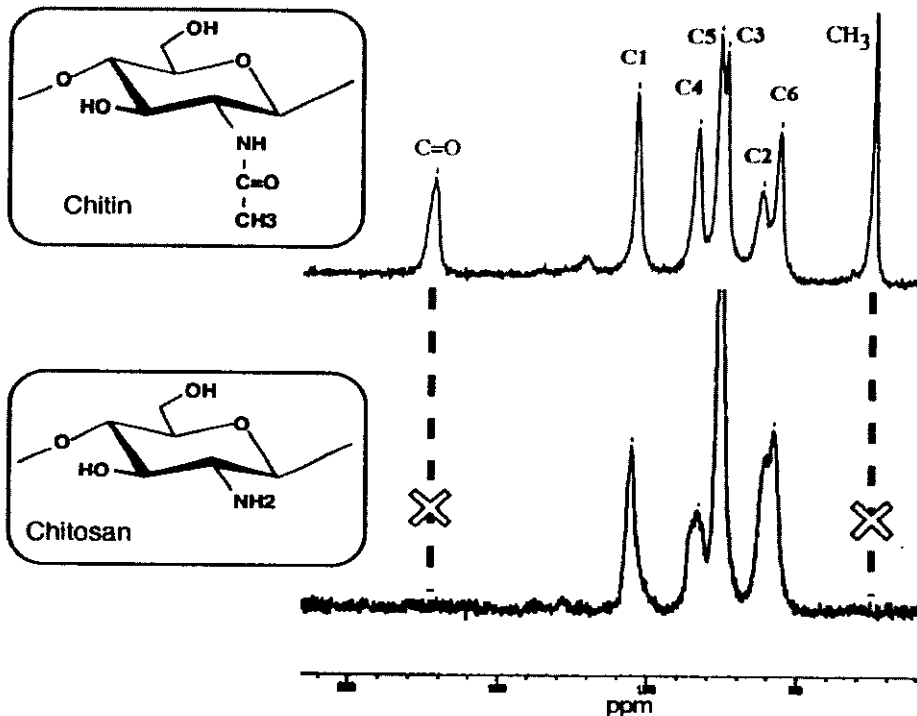
일반적인 유기용매와 시약류는 Wako-pure chemical co., ltd.(Japan)에서 구입하여 더 이상의 정제없이 사용하였고, 분석 기기로는 탈아세틸화도를 측정하기 위하여 Infrared spectrometer(IR, Horiba, Japan)와 관능기 도입의 확인은 <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(NMR, Bruker spectrometer, ASX-300, BURKER, Germany), 금속흡착능력은 Induced Coupled Plasma(ICP, Hitachi, Japan)와 Microwave Induced Plasma-mass Spectrometry (MIP-MS, Hitachi-7100)를 사용하여 평가 하였고, Beads의 표면 및 단면 사진은 Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi, Japan)로 촬영하여 Pore size 를 계산하였다. 또한 황화합물의 도입량은 원소분석과 산알칼리 적정으로 그 치환량을 정량하였다.

### 2. Chitin 및 탈아세틸화도 99% 키토산의 제조

키틴의 정제는 국내 홍계의 껍질을 사용하여 5% 염산 용액속에서 24시간 침적하여 탄산칼슘을 제거하였고, 단백질은 5% 수산화나트륨용액 속에서 끓여서 제거하였다<sup>13)</sup>. 또한 0.5% 과망간산칼륨



FT-IR spectra of chitin (A) and chitosan (B)



<sup>13</sup>C NMR spectra of chitin and chitosan by CP-MAS

Fig. 1. <sup>13</sup>C-NMR and IR spectra of chitin and chitosan

으로 색소를 제거한 후 Oxalic acid로 환원하여 물로 세정하였다. 순수한 키토산을 제조하기 위하여 50% 강알칼리성 용액중에서 121℃, 한시간동안 처리하는 과정을 5번 반복 처리함으로써 탈아세틸화도 99% 이상의 키토산을 제조하였다. 건조 후 분쇄한 키토산을 IR과 NMR로 탈아세틸화도<sup>14,15)</sup>와 정제상태를 확인하였다(Fig. 1).

### 3. Chitosan beads와 가교 Chitosan beads의 제조

키토산에 금속이온을 최대로 흡착시키고 또 분리하여 Beads와 금속을 재이용하기 위해서는 넓은 표면적을 가질 수 있도록 Beads화 할 필요가 있다. 키토산을 초산에 녹인후, 알칼리 용액속에 적하하면 Chitosan 용액의 방울에 있던 초산이 알칼리 용액중으로 침출 되어져 나오면서 그 부분에 미세한 다공을 만들어 Beads가 된다. Fig. 2 는 키토산의 Beads화 장치를 모식적으로 나타낸 것이

다. 제조한 Beads(Fig. 3)를 물로 세정하여 에탄올로 치환한 50ml의 건조 무게는 1.6g 이었다. 이 Beads는 강도가 약하고, 산성용액에서 용해되기 때문에 가교 할 필요가 있다. 가교를 위하여 Beads를 물로 세정한 후, Dimethylformamide (DMF)로 치환하고 키토산의 아미노기 1mol.당 0.1mol.의 Hexamethylene diisocyanate (HMDC)를 첨가하여 실온에서 2시간 교반하였고, DMF와 물로써 충분히 세정하였다. 이 Beads는 4% 초산 용액중에서 비용해성 이었고 가교제 도입의 확인은 <sup>13</sup>C-NMR의 스펙트로(Fig. 5)로 확인하였다. 이 Beads는 10% 초산 용액 중에서 용해되지 않았고, 일정량의 Chitosan beads에 대한 가교전후의 무게 변화량에 의해 계산된 가교도는 약 10% 이었다. 이 결과로부터 첨가한 HMDC의 전량이 가교에 사용된 것으로 추정할 수가 있었다.

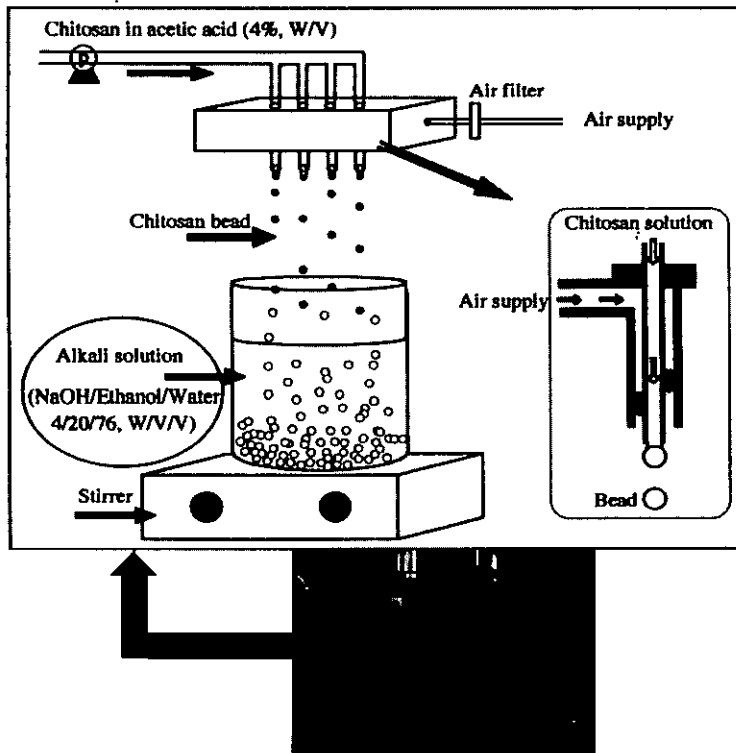


Fig. 2. Apparatus for preparation of chitosan beads

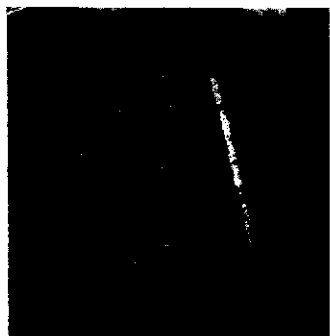


Fig. 3. Prepared chitosan beads (diameter of beads; 3mm)

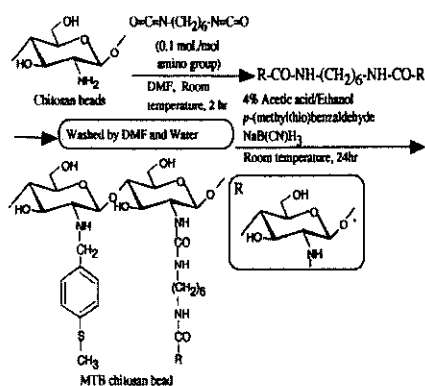


Fig. 4. Synthesis route of cross linked MTB-chitosna beads

#### 4. N-methylthiobenzyl-chitosan beads의 제조

Fig. 4 에서는 N-methylthiobenzyl-chitosan 의 합성 Scheme을 보여 주고 있다. p-methylthiobenzyl기의 도입은 가교 Chitosan beads 200ml를 4% 초산 100ml, 에탄올 200ml의 혼합 용액속에 첨가하여 이 Beads의 아미노기에 대해서 두배 물의 p-methylthiobenzaldehyde 를 첨가하여 12시간 동안 실온에서 천천히 교반하였다. 그후 NaB(CN)H<sub>3</sub>을 2시간동안 천천히 첨가하여 환원시켰다. 12시간 방치후 0.1N NaOH로 pH를 10으로 조정한 후 에탄올과 물로 잔존 미반응물을 세정하였다.

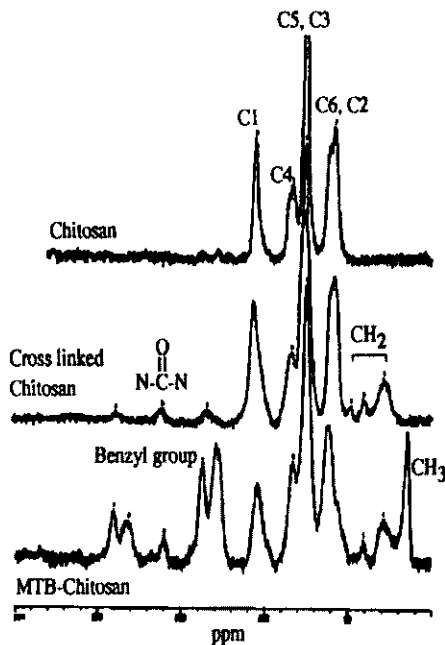


Fig. 5. <sup>13</sup>C-NMR spectra of chitosan , cross linked chitosan and MTB-chitosan beads by CP-MAS at 50°C

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 가교 Chitosan beads에 대한 p-methylthiobenzaldehyde의 치환량

고체상의 가교 Chitosan beads에 액상의 p-methylthiobenzaldehyde의 도입이 잘 일어났는 지를 원소분석에 의하여 확인하였고, 그 결과, S%는 8.86%로 확인 되었다(Table 1). 키토산의 Glucosamine 한개당 한분자의 p-methylthiobenzaldehyde가 도입되면 이론적으로 Sulfate 기의 함량은 10.7% 이나 가교함에 따라 키토산의 아미노기의 양이 줄어들었기 때문에 S%가 감소한 것으로 사료된다. 키토산의 아미노기는 pKa 6.2로 산성용액중에서는 암모늄 이온형으로 해리된다. 여기에 결합하는 수소이온의 양을 산알카리 적정으로 정량 할 수가 있다. 그 결과 아미노기의 함유 양은 가교 Chitosan beads가 약 78%, MTB-chitosna beads가 약 10%로 존재하고 있는 것으로 계산되었다. 이상의 결과로부터 MTB Chitosan beads에

Table 1. Sulfide content of MTB-chitosan beads by elemental analysis

Elements	Calculated values (%)	Found values (%)
C	59.59	55.38
H	6.84	6.56
N	5.64	5.50
S	10.74	8.86
O	17.18	-

는 처음 출발물질 키토산의 아미노기량에 대해 약 68%가 Methylthiobenzyl기로 치환된 것으로 계산되었다.

## 2. Beads류의 $^{13}\text{C}$ -NMR spectra

가교와 Methylthiobenzyl기의 도입을 확인하기 위하여  $^{13}\text{C}$ -NMR을 측정하였으며 Fig. 5 에서는 합성된 MTB-chitosan의  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra를 보여주고 있다. 키토산에서는 아세틸기의 피크가 없는 것을 볼수 있고, Cross linked chitosan에서는 가교함으로써 30-50ppm부근에서  $\text{CH}_2$ 의 피크가 나타나는 것을 볼수 있다. 또한 시간기로부터 만들어진 케톤의 피크가 160ppm부근에서 나타나 있는 것을 확인할 수가 있다. MTB-chitosan에서는 p-methylthiobenzaldehyde기가 도입됨으로써 15ppm에서 메틸기 유래의 피크가, 129와 137ppm에서 벤질기의 피크가 나타나 있는 것을 볼 수 있다. 이들  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra로부터 Methylthiobenzyl기가 명확하게 도입된 것을 확인할 수 있었다.

## 3. Beads류의 다공성의 확인

Fig. 6 에서는 가교 Chitosan beads와 MTB-chitosan beads의 표면 및 단면의 SEM사진들을 비교했다. A와 B는 가교 Chitosan beads의 표면과 단면을, C와 D는 MTB-Chitosan beads의 표면 및 단면을 나타내고 있다. Fig. 6에서 A, B 와 C, D 사진의 다공 모양에 큰 차이점을 발견할 수 있다. 이것은 가교 Chitosan beads에는 친수성기인 아미노기가 존재하지만, p-methylthiobenzaldehyde기가

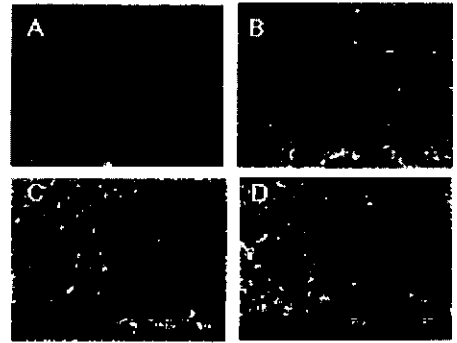


Fig. 6. SEM views of cross linked chitosan (A; surface, B; cross section) and MTB-chitosan (C; surface, D; cross section) beads after lyophilization.

치환된 MTB-chitosan beads에는 소수성기인 benzyl기가 존재함으로 동결시 만들어지는 얼음의 모양이 다르기 때문에 SEM 사진의 Pore 모양이 다르게 나타나는 것으로 사료된다. 이 결과로부터 소수성기인 p-methylthiobenzaldehyde기가 치환되었다는 것을 눈으로 확인할 수가 있었다. 이상과 같이 가교 Chitosan beads와 MTB-chitosan beads의 표면 및 단면에는 많은 다공이 존재하고 있는 것으로 사료된다. 가교 Chitosan beads와 MTB-chitosan beads의 계산에 의한 다공의 Pore size는 50-100  $\mu\text{m}$  이상이였다.

## 4. 가교 Chitosan beads와 MTB-Chitosan beads의 금속이온에 대한 선택적 흡착능력

금속류에 대한 Chitosan과 MTB-chitosan의 선택적 흡착특성을 조사하기 위하여 다음은 두 beads류에 대하여 어떤 금속에 보다 높은 흡착능력을 나타내는가를 검사하였다. 금속혼합용액 ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , 그리고,  $\text{UO}_2^{2+}$ ) 은 알카리 토금속류, 중금속류, 악티노이드계열에서는 우라늄을 첨가했다. 각각의 금속혼합액 농도는 0.1mMol로 조제하였으며 MTB-chitosan beads와 가교 Chitosan beads에 pH 1.1과 pH 4.5의 시료 용액을 첨가하였다. 12 시간동안 실온에서 Shaking한 후 처음 첨가한 금

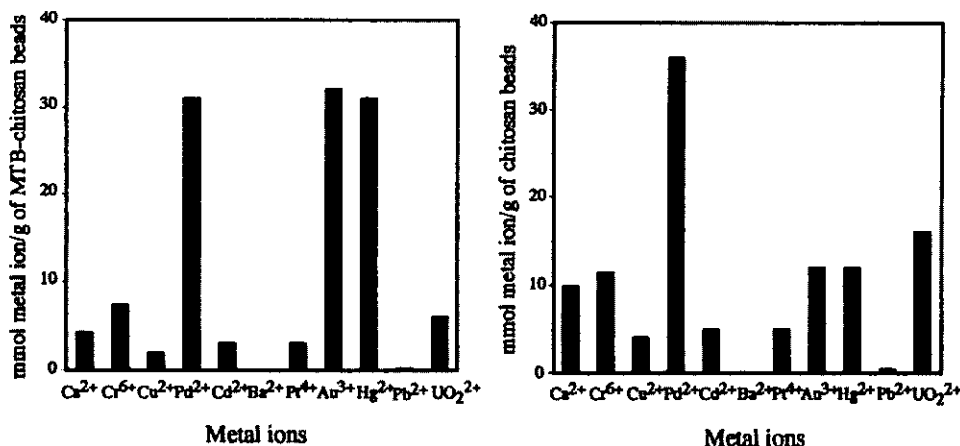


Fig. 7. Selective adsorption abilities of metal ions by cross linked MTB-chitosan and chitosan beads in solution of mixed metal ion at pH 1.1

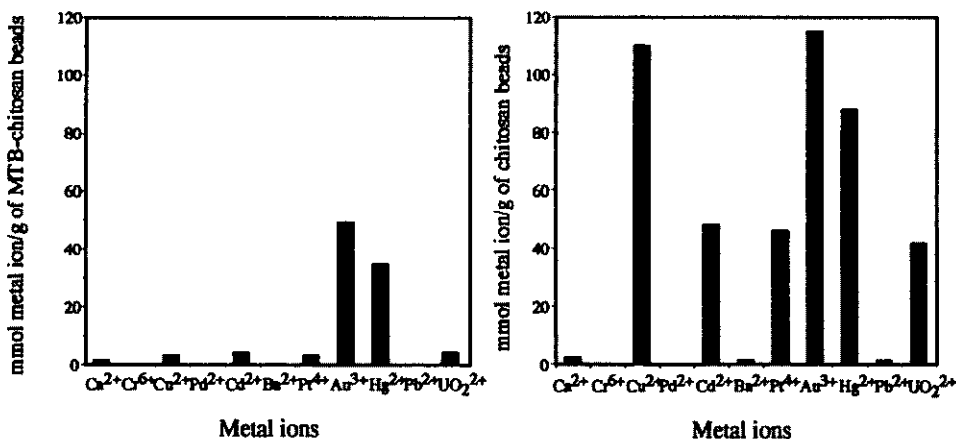


Fig. 8. Selective adsorption abilities of metal ions by cross linked MTB-chitosan and chitosan beads in solution of mixed metal ion at pH 4.5

속농도와 흡착후 상등액의 금속농도의 차로 흡착된 양을 계산하였다. 흡착능력의 단위는 각 Beads 1g당 흡착된 금속이온의 양을 mol.단위로 계산하였고 그 결과를 Fig. 7, 8에 나타내었다.

pH 1.1의 용액중에서, MTB-chitosan beads에는 Au<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup> 이 보다 높은 선택성을 나타내었고 알칼리토금속인 Ca<sup>2+</sup>과 Ba<sup>2+</sup> 은 거의 흡착되지 않았다. 이 결과로부터 대부분의 킬레이트 수지는 강산성 용액중에서는 흡착성이 없으나 이 Beads는 강산성 용액중에서 선택적 흡착이 가능하였다. 가교 Chitosan beads에는 Pd<sup>2+</sup>이 선택적으로 흡착되었으며 이것은 MTB-chitosan beads에서도 높은

흡착능력을 나타내었다. pH 4.5의 용액중에서 MTB-chitosan beads의 선택적 흡착능력은 Au<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>에 높은 흡착능력을 보여 주었다. pH 4.5의 용액중에서 가교 Chitosan beads의 흡착능력은 MTB-chitosan beads보다 약 3배정도 높았다. 이것은 Chitosan의 아미노기의 높은 흡착능력을 잘 보여 주고 있고 이 Beads에도 알칼리 토금속류의 흡착성은 없었다. 이 결과로부터 Chitosan beads에 흡착되는 전이 금속류의 흡착 안정성은 Au<sup>3+</sup>> Hg<sup>2+</sup>> Cu<sup>2+</sup>> Cd<sup>2+</sup>> Pt<sup>4+</sup>> UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>순인 것으로 밝혀졌다. 한편 가교 Chitosan beads와 MTB-chitosan beads에 흡착된 금속이온들은 전자는 산성용액으

로 후자는 EDTA-2Na 용액과 EDTA-4Na 용액으로 탈리 가능하였으며 이 결과로부터 금속의 회수가 가능하였다. 여기서 사용한 EDTA용액은 pH를 조절하는 것으로부터 재 침전하여 재 사용할 수 있었다.

#### IV. 결 론

Chitosan beads에 HMDC를 첨가하여 간단하게 가교가 가능하였고 가교도는 약 10% 로 초산 용액중에서 불용성이었다. Beads의 표면적을 평가하기 위하여 액체질소로 동결한 후, 건조한 Beads의 SEM 사진에 의한 Pore size는 약 50~100nm로 많은 비표면적을 가지고 있음을 알았다. 건조한 Beads의 SEM 사진에 의한 Pore size는 약 50~100nm이었다. 초산과 에탄올 혼합용액속에서 가교 Chitosan beads에 p-methylthiobenzaldehyde를 도입할 수 있었다. pH 1.1의 금속혼합용액중의 가교 Chitosan beads는 파라디움에 강한 선택적 흡착능력을 나타내었고, MTB Chitosan beads에는  $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ 가 보다 높은 선택성을 나타내었다. pH 4.5의 금속 혼합용액중의 MTB-chitosan beads에는  $Au^{3+}$ 과  $Hg^{2+}$ 이 높은 흡착능력을 보여 주었다. 이것은 Ralph G. Person의 "Hard acid" 는 "Hard bases" 강하게 결합하고, 그리고, "Soft acid"는 "Soft bases"(MTB-groups)에 강하게 결합한다는 원리의 관여에 의한 것으로 사료된다<sup>16)</sup>. pH 4.5의 금속혼합용액중의 가교 Chitosan beads에는  $Au^{3+} > Cu^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+} > Pt^{4+} > UO_2^{2+}$ 순으로 높은 흡착능력을 보여 주었고  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ 등의 알칼리토금속 이온에 대하여서는 흡착능력이 없었다.

본 연구의 결과로부터, 중금속 및 귀금속이온에 대하여 선택성이 높은 Chitosan beads를 제조하였고 폐수 및 폐액중의 금속을 회수하여 재 이용함으로써 폐기물의 양을 줄일 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 키토산과 같은 바이오 폴리머는 저농도의 중금속 농도중에서도 신뢰성 높은 처리가 가능<sup>17)</sup>하고 환경 친화적 흡착제이므로 사용후 자연 환경에서 생분해가 가능하기 때문에 최종처분이 간단하다. 이상의 결과로부터 폐수의 성상에 따라서 흡착시킬 금속의 종류를 선택할 수 있을 것으

로 사료되고, 또한, 이들 Beads는 알칼리 및 알칼리 토금속류에 대하여서는 거의 흡착능력이 없으므로 흡착하고자 하는 금속의 농도에 따라서 Beads의 재생횟수를 줄일 수 있을 가능성이 높다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. Ruud, A. and Kees, O.: Mechanism of formation and destruction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in heterogeneous system. *Environ. Sci. Tech.*, 29, 1422-1435, 1995
2. Ruud, A., Mischa, A., Kees, O. and Harrie, A. J. Govers: Reactions of dibenzofuran and 1, 2, 3, 4, 7, 8-hexachlorodibenzo-p-dioxin on municipal waste incinerator fly ash. *Environ. Sci. Tech.*, 30, 833-836, 1996
3. Ronald, L., Dennis, M. A., Piter, S., Kees, O., and Freek, K.: Mechanism of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the catalyzed combustion of carbon. *Environ. Sci. Tech.*, 28, 312-321, 1994
4. Brian, K. G. and Paul, M. L.: Role of combustion and sorbent parameters in prevention of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans formation during waste combustion. *Environ. Sci. Tech.*, 28, 107-118, 1994
5. Safe, S., Astroff, B., Zacharewski, T., Dikerson, R., Romkes, M., and Biegel, L.: 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD) and related compounds as antiestrogens; characterization and mechanism of action. *Pharmacol. Toxicol.*, 69, 400-409, 1991
6. Mably, T., Moore, R. W., Goy, R. W., and Peterson, R. E.: In Utero and lactational exposure of male rat to 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin. 2. Effects on sexual behavior and the regulation of luteinizing hormone secretion in adulthood. *Toxicol.*



- Appl. Pharmacol., 114, 118-126, 1992
7. Sashiwa, H., Uraki, Y., Saimoto, H., Shigemasa, Y., and Tokura, S.: Lysozyme susceptibility and substitution site by chemical modification. Chitin and Chitosan, Proceedings from the 4th International Conference on chitin and chitosan. Skja-brek G., Anthonsen T., and Sandford P.(Ed.), pp 265-268, Elsevier Applied Science, NY, 1989
  8. Tokura, S., Baba, S., Uraki, Y., Miura, Y., Nishi, N., and Hasegawa, O.: Carboxy-methyl-chitin as a drug carrier of sustained release. Carbohydrate Polymer, 13, 273-281, 1990
  9. Nishimura, K., Nishimura, S., Nishi, N., Saiki, I., Tokura, S., and Azuma I.: Immunological activity of chitin and its derivatives. Vaccine, 2, 93-99, 1984
  10. Shigemasa, Y., Saito, K., Sashiwa, H., and Saimoto, H.: Enzymatic degradation of chitin and partially deacetylated chitin. Int. J. Biol. Macromol., 16, 43-49, 1994
  11. Li, Q., Dunn, E. T., Grandmaison, E. W., and Goosen, M. F. A.: Applications and properties of chitosan. J. Bioactive and Compatible, 7, 370-397, 1992
  12. Ogawa, K., Hirano, S., Miyaniishi, T., Yui, T. and Watanabe, t.: A new polymer of chitosan. Macromolecules, 17, 973-975, 1984
  13. Hackman, R. H., Austr.: J. Bio. Sci. 7, 168, 1954
  14. Miya, M., Iwamoto, R., Yoshikawa, S. and Mima S.: Int. J. Biol. Macromol., Vol. 2, 323, 1980
  15. Sannan, T., Kurita, K., Ogura, K. and Iwakura, Y.: POLYMER, Vol. 19, April, 1978
  16. Pearson, R. G.: Journal of the American Chemical Society, Vol. 85, No. 22, 3533, 1963
  17. Deans, J.R. and Dixon, B.G.: Wat. Res. Vol. 4, 469, 1992