

활성화된 Chitosan계 분리용 소재의 제조와 금속이온 분리능에 관한 연구

최 규 석 · 류 영 완
한양대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 5월 12일 접수)

A Study on Preparation of Activated Chitosan-Based Materials for Separation and Adsorption of Metallic Ions

Kyu Suk Choi and Young Wan Ryu

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang University, Seoul 133-791 Korea
(Received May 12, 1990)

요약: 천연 킬레이트 고분자인 chitin을 원료로 하여 분리용 소재로 활용될 수 있는 chitin 및 chitosan의 다공성 granule 및 구형의 성형체를 제조하고 금속이온들의 분리능에 대하여 검토하였다. 실험에 사용된 성형체는 먼저 chitin을 탈N-acetyl화 시킨 chitosan을 원료로 하고, 유화제등을 포함하는 chitosan용액을 acetylating agent를 함유하는 반응액에 첨가하여 granule형태의 성형체를 제조하였고, 또 다른 성형체는 chitosan을 acetic acid에 녹인 후 응고욕에 적하여 다공성인 구형의 bead를 제조하였으며, 이 때 알칼리금속의 염화물을 첨가하여 다공성이 증가된 여러가지 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체들에 대하여 Cu^{2+} , Ni^{2+} 등의 금속이온들에 대한 흡착특성을 검토하고, 나아가 column법에 의한 Cu^{2+} , Ni^{2+} 의 흡착분리특성을 검토하였다. 흡착된 Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 의 검출은 Atomic Absorption Spectrometer로 정량 확인하였으며, 성형체의 다공성은 SEM (Scanning Electron Microscope) 등에 의해 확인하였다.

Abstract: Chitosan was prepared by the deacetylation of chitin which was isolated from waste marine sources such as crab shell. Chitosan, a natural chelate polymer, could be prepared into a porous granule or globular-bead shaped material, and separation performance of this material was examined for the various metal ions. Chitosan solution with the emulsifier reacted with acetylating agent in a vessel to produce the granule-shaped material. Chitosan solution in acetic acid was dropped into a coagulation solution and obtained the bead shaped material. Upon the pH variation, adsorptivities of these granule and bead shaped materials to the metal ions such as Cu^{2+} and Ni^{2+} ions were determined by batch method. The detection of Cu^{2+} and Ni^{2+} ions adsorbed was confirmed quantitatively by atomic absorption spectrometer, and the porous structure was also confirmed by the SEM (scanning electron microscope). The adsorptivity tendency of these granule and bead shaped materials to the

most of metallic ions was increased with increase of pH. As a result, it was confirmed that these granule and bead shaped materials had good porosity and thus had high functional characteristics.

서 론

수산계 폐기물중에서 다량으로 얻을수 있는 천연 킬레이트 고분자의 일종인 chitin은 poly(N-acetyl-D-glucosamine)으로 게, 새우등의 갑각류의 외골격과 조류나 균류같은 고등식물의 세포벽에 함유되어 있는 천연 고분자로서 셀룰로오스 다음으로 자원이 풍부하지만 거의 이용되지 못하고 폐기되고 있는 실정이다.

Chitin의 탈아세틸화 유도체인 chitosan은 유리 1차 아미노기를 가지고 있기 때문에 금속 이온들에 대해서 우수한 흡착능을 가진다는 사실이 Mina¹ 등에 의해 발표된 바 있으며, Sakaguchi² 등에 의한 chitin과 chitosan의 인산 유도체의 합성 및 이들의 중금속 흡착에 관한 연구도 발표되었으며, Hirano³ 등은 chitosan이 U(VI)이온에 대해 우수한 흡착능을 가짐을 보고한 바 있다.

또한 chitin과 이들 탈아세틸화시킨 chitosan은 무독성, 무공해성, 생분해성등의 특성이 있어 수처리제 뿐만 아니라 인공피부를 위시한 의료용 고분자 및 필름, 섬유, 의약품, 식품공업에 이르기까지 응용이 활발히 진행되고 있다.^{4,5}

본 연구는 이와같은 우수한 기능을 가진 분말상의 chitosan을 각종 chromatography 담체, 고정화 효소 및 고정화 균체 나아가서 동물세포등을 배양하기 위한 micro carrier 등에 이용가능한 입상 성형체를 만드는데 있다. 본래 분말상의 특성을 저하시키지 않는 여러 다공성의 성형체를 만들기 위하여, bead제조시 다공성 촉진제로서 lithium chloride를 첨가하여 성형체를 만들고 냉동 진공 건조기로서 건조시켰으며, 또 만들어진 성형체의 성능을 향상시키고 안정화시킬 목적으로 glutaraldehyde와 epichlorohydrin등을 도입하였다. 그리고 다른 성형체로서 $-NH_2$ 기에 acetic anhydride로 acetylation을 시켜 입자형(granule) 성형체를 제조하였으며 이들 성형체의 금속이

온 흡착특성을 검토하였다.

Chitin의 단리

Chintin의 분리 정제는 Hackman법을 개량한 다음과 같은 방법을 사용하였다. 즉, 수거한 게껍질을 물로 씻은 후 2N-HCl 수용액에서 12시간 침적시켜 탄산칼슘을 제거하고, 분쇄한 후 다시 2N-HCl 수용액에서 24시간 처리로 단백질을 분해하였다. 이와 같은 처리를 각 3회 반복 실시하고 3%-H₂O₂-1N HCl 수용액으로 실온에서 6시간 처리하여 잔존하는 색소를 분해시키고, 마지막으로 알칼리 처리한 후 증류수 에탄올, 에테르의 순으로 씻고 건조하여 순 백색의 chitin chip을 얻었다.

Chitosan의 제조

게껍질로부터 단리한 chitin을 47% NaOH 수용액으로 110°C에서 1시간 동안 Mima의 방법으로 탈아세틸화반응을 행하여 chitosan을 제조하였고, 탈아세틸화도를 향상시키기 위하여 위와 같은 반응을 4회 반복하였다. 반응후에 chitosan은 증류수로 충분히 씻어서 알칼리를 제거하고 에탄올, 에테르 순으로 씻고 70°C에서 진공건조시켰다.

성형체의 제조

입자형 성형체의 제조: 잘 건조된 chitosan 시료 2.5 g을 1% acetic acid 용액 100 ml에 용해시켰다. 또한 50 ml의 에탄올에 1.5 g의 polyoxyethylene sorbitan monooleate와 10 ml의 toluene을 넣어 녹인 후, 이것을 위의 chitosan 용액에 넣어 균일하게 되도록 충분히 교반시켰다(이 용액을 chitosan 혼합용액이라 한다). 다시 한편으로 1500 ml의 toluene에 25 ml의 acetic anhydride와 15 g의 polyoxyethylene sorbitan monooleate를 넣어 교반시켰다. 이 용액에 위의 chitosan 혼합 용액을 넣으면서 천천히 교반시켜 acetylation시켰다. 약 1시간 정도 반응시킨후 여기에 1000 ml의 에탄올을 첨가하여 분산시켜서 입자형 성형체가 되도록 하였다. 이렇게 만들어진 성형체를 여과하여 분리한 후 에탄올로 충분히 씻고, 다

시 증류수에 분산시켜 1N NaOH 수용액으로 중화하였다. 이것을 다시 여과하여 증류수로 씻은 후 냉동 건조해서 입자형 성형체(macrorecticular type)를 얻었다.

Chitosan Bead의 제조: Chitosan을 1% acetic acid에 대한 농도가 0.5, 1.0, 1.2, 2.0 wt%가 되도록 용해한 후 이 용액을 주사기 바늘을 이용하여 10 cm 높이에서 응고욕에 적하하였다. 이때 응고욕은 2% polyphosphoric acid와 1N NaOH 수용액의 혼합용액으로 처음에 pH 4부근에서 시간을 30분과 60분으로 하여 응고시켰다. 이 bead를 증류수로 충분히 씻은 후 냉동건조시켜 견고한 다공성의 chitosan bead (macroporous type)를 얻었다.

Lithium Chloride를 첨가시킨 Chitosan Bead의 제조: Chitosan bead의 다공성을 증진시키기 위해 chitosan solution에 lithium chloride를 첨가하여 bead를 제조하였다. Lithium chloride의 양을 각각 0.5 g과 1.0 g으로 하여 100 ml의 1% acetic acid에 녹인후 chitosan 1.2 g을 첨가 용해시켰다. 이렇게 만들어진 용액을 chitosan bead제조 방법으로 응고시켜 bead를 만들었다.

Glutaraldehyde로 표면처리한 Chitosan Bead의 제조: 2% polyphosphoric acid와 1N NaOH 수용액에서 만들어진 bead를 메탄올 중에 분산시키고 glutaraldehyde는 chitosan의 glucosamine 단위에 대한 몰비로서 0.1, 0.3, 0.6, 1.0로 하여 실온에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 메탄올로 충분히 씻어 미반응 glutaraldehyde를 제거하고, 다시 증류수로 씻은 후 건조시켰다. 이와 같이 하여 bead표면에 glutaraldehyde가 도입된 성형체를 얻었다.

Epichlorohydrin으로 표면처리한 Chitosan Bead의 제조: 2% polyphosphoric acid와 1N-NaOH 수용액에서 얻어진 bead를 1N NaOH중에 분산시키고 epichlorohydrin은 chitosan의 glucosamine 단위에 대한 몰비로서 0.1, 0.3, 0.6, 1.0으로 하여 실온에서 1시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 bead를 증류수와 에탄올로 충분히 씻어 알칼리와 미반응 epichlorohydrin을 제거하고, 70°C에서 진공 건조시켰다.

금속이온의 흡착실험

앞에서 제조한 성형체들에 대한 금속이온의 흡착 실험은 batch법을 이용하였다. 즉, Cu^{2+} , Ni^{2+} 의 100ppm 이온용액들에 염산을 가하여 pH를 조절한 후 이들 용액 25 ml에 각 성형체를 0.1g씩 넣고 때때로 흔들어 주면서 24시간 동안 실온에서 방치시켜 금속이온들을 흡착시켰다. 그리고 성형체를 여과하여 여액 중에 잔존하는 금속이온의 농도를 분석하여 흡착된 금속이온의 양을 결정하였다.

분석

입자형 성형체의 acetylation product의 확인은 FTIR(Nicolet, Model 5-DX)를 이용한 적외선 흡수 스펙트럼으로 확인하였으며, 성형체들의 다공성 확인은 gold coating하여 SEM(JEOL, model JSM-35 CF)를 이용하여 확인하였다. 흡착실험이 끝난 여액 중의 금속이온의 농도는 DC Argon Plasma Emission Spectrometer(Spectrometric Inc., U.S.A.)와 원자흡광 광도계(Perkin Elmer 1100)를 이용하여 정량하였다.

결과 및 고찰

입자형 성형체의 제조

Chitosan을 1% acetic acid에 용해되어 chitosan solution을 만들고 희석제로서 ethanol을 사용하여 여기에 polyoxyethylene sorbitan monooleate를 계면활성제로, 그리고 다공성 조절제로서 toluene을 사용하여 혼합용액을 제조하였다. 이 용액을 chitosan solution에 넣고 magnetic bar로 교반하여 균일하게 유화된 혼합용액을 만들었다.

이때 희석제와 다공성 조절제의 영향에 따라 입자의 특성이 달라지게 되는데, 희석제를 사용하지 않게 되면 입자의 크기가 불규칙해지고 강도가 약하게 되는 것을 알 수 있었다. 희석제는 보통 1~4개의 탄소원자를 가진 alcohols, pyridine, 혹은 $\text{R}-\text{O}-[(\text{CH}_2)_n\text{O}]_m-\text{R}'$ 로 대표되는 화합물(R, R'는 수소 or alkyl group, n은 1~3)을 사용할 수 있다. 예를 들면, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol,

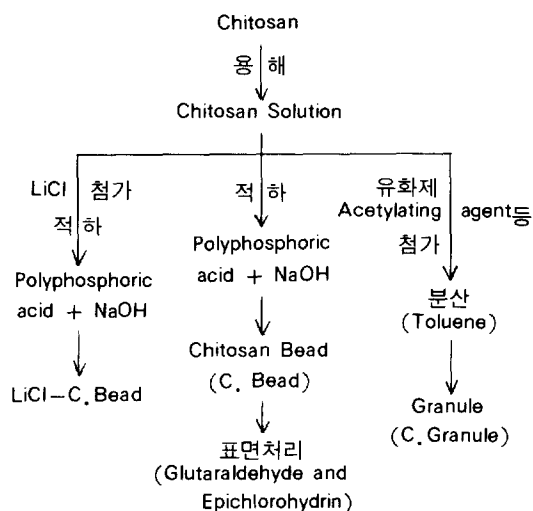


Fig. 1. Preparation processes of chitin granule and chitosan bead.

pyridine, ethylene glycol 등이 있다. 회석제의 양은 chitosan solution의 점성도에 따라 달리하는데 보통 0.1~5 part의 범위에서 사용하게 되며, 실험에서는 혼합용액에 대하여 약 0.3 part로 하였다.

또한 다공성 조절제는 강하고 높은 다공성을 갖는 입자를 만들기 위해 매우 중요하다. 여기서 다공성 조절제는 물에 불용이고, acetylating agent에 불활성이고, 회석제와 상용성이 좋은 benzene이나 toluene, xylene 등과 같은 휘발성의 alkylbenzene을 사용할 수 있다. 제조 과정은 다음 Fig. 1과 같다.

그리고 계면활성제는 비이온성 물질로서 mono-stearate, monooleate 혹은 trioleate 등이 쓰일 수 있는데, 여기에서는 sorbitan monostearate, sorbitan monooleate 그리고 polyoxyethylene sorbitan monooleate로 실험하여 보다 입자를 잘 형성한 polyoxyethylene sorbitan monooleate를 선택하였다.

다른 한편으로 acetylation을 시키기 위해서 toluene 중에 acetylating agent와 계면활성제를 넣어서 반응조를 만들었다. 이때 acetylating agent는 보통 무수 유기산을 사용하게 되고, 그 양은 chitosan의 amino group의 5~20당량을 사용하는 것이 적당한데, 실험에서는 acetic anhydride를 사용하였으며 약

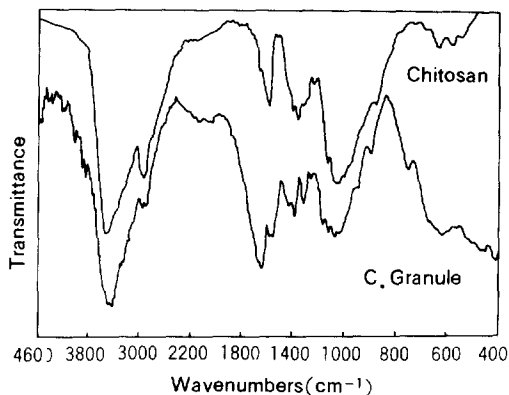


Fig. 2. IR spectra of Chitosan and C. Granule (chitosan granule).

10당량배를 최종 조건으로 하였다.

이 반응조를 mechanical stirrer로 교반하면서, 위 유화된 chitosan solution을 넣어 상온에서 acetylation을 1시간 시킨 후, 에탄올을 넣어 분산시켜 입자 형태로 만들었다. 이와같이 하여 얻어진 입자를 여과하여 에탄올로 충분히 씻은 후 다시 증류수에 분산시켜 1N NaOH 용액으로 중성화시킨 다음 다시 증류수로 충분히 씻어 gel 상태에서 다공성 입자를 얻었다. 이것을 냉동건조기(LABCOM CO. USA)로 건조하여 입자형 성형체(이것을 C.Granule로 약칭함)를 얻었다.⁶

이 C. Granule의 적외선 흡수스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었는데, chitosan의 amino기에 해당하는 1500~1530 cm⁻¹ 부근의 흡수가 C. Granule에서 약하게 되고, 1730 cm⁻¹ 부근의 C=O 신축 진동에 해당하는 흡수가 다시 강해지는 것으로 보아 acetylation이 진행 되었음을 알 수 있었다.

또한 chitosan은 산등 일반적인 용매에 쉽게 용해되고 chitin은 극성이 강한 유기용매에도 쉽게 용해되지 않는 고분자이다. C. Granule의 경우에는 HCl (conc.)과 극성이 강한 유기용매인 m-cresol에도 용해되지 않았으며, DMSO와 H₂SO₄ (conc.)의 혼합용매에는 swelling되는 것으로 보아 매우 안정한 성형체임을 알 수 있다.

그리고 입자형 성형체의 표면을 전자현미경으로 살펴본 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 사진A

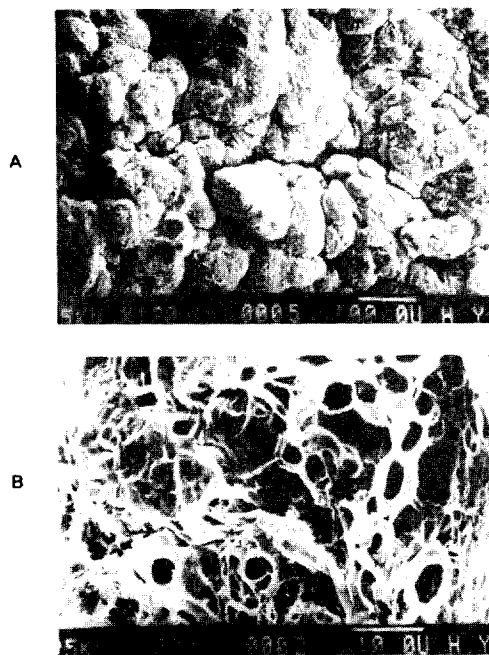


Fig. 3. Scanning electron micrograph of porous C. Granule.

는 한 입자의 표면을 120배로 하여 찍은 것인데 표면이 매우 거칠었고, 사진B는 위의 한 부분을 1500 배로 확대하여 살펴본 것으로 불규칙적이지만 매우 많은 구멍을 형성하고 있어 이 C. Granule이 다공성임을 나타내고 있다.

구형 성형체의 제조

구형의 성형체를⁷ 제조하기 위해 chitosan을 1% acetic acid에 용해한 후 이것을 2% polyphosphoric acid 1N NaOH용액의 혼합용액으로 하여 pH를 4와 9로 번갈아 가며 응고시켰다.

이와 같이 응고시킬때 응고욕의 pH에 따라 두가지 mechanism을 거치게 되는 pH 5.5이하에서는 ionotropic gel을 형성하게 되고, pH 7.5이상에서는 bead에 함유된 물 분자의 탈수로 인한 bead의 shrinkage에 의해 bead가 안정화 되는 두 단계를 거치게 된다.

처음 chitosan solution을 만들때 사용된 chitosan의 분자량에 따라 용액의 점성도가 달라지게 되는데

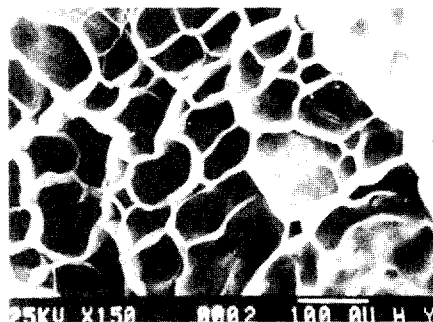


Fig. 4. Scanning electron micrograph of porous C. Bead.

여기서는 용액의 농도를 acetic acid에 대한 무게비율로 0.5, 1.0, 1.2, 2.0 wt%로 하여 실험하였으나, 0.5 wt% 1.0 wt%는 응고욕에 적하 하였을 경우 점성도가 낮아 완전한 구형이 형성되지 않았고 또한 건조하였을 경우 매우 약하게 되었다. 그리고 2.0 wt%로 하였을 경우는 점성도가 높아 주사기 바늘을 통하여 적하시키기 어려웠다. 그리고 응고시간을 30분, 60분으로 하였을 경우 응고시간이 길어지면 bead는 단단해지나 그 크기가 계속하여 줄어들기 때문에 적정 시간을 30분으로 하였다.

이 C. Bead의 표면을 전자현미경으로 살펴본 것을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 bead표면에 벌집모양의 규칙적인 cell을 형성하고 있어 이 성형체가 다공성임을 알 수 있었고, 위의 bead 제조 조건에 따라 입자표면의 형태가 달라지는 것을 확인하였다.

또한 이 bead를 기초로 하여 다공성을 향상시키고, 안정화시킬 목적으로 우선은 chitosan solution에 lithium chloride를 첨가하여⁸ bead를 만들었고, 다음으로 완성된 bead에 가교제로서 glutaraldehyde 또는 epichlorohydrin의 양을 달리하여 반응시켰다. Lithium chloride를 첨가하였을 경우 bead의 형태에는 크게 영향을 미치지 않았으나 금속이온 흡착실험에서 첨가량에 따라 차이를 나타내어 다공성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 그리고 glutaraldehyde와 epichlorohydrin을 반응시켰을 경우 양이 증가 하면 안정도는 증가하였으나 금속이온의 흡착능

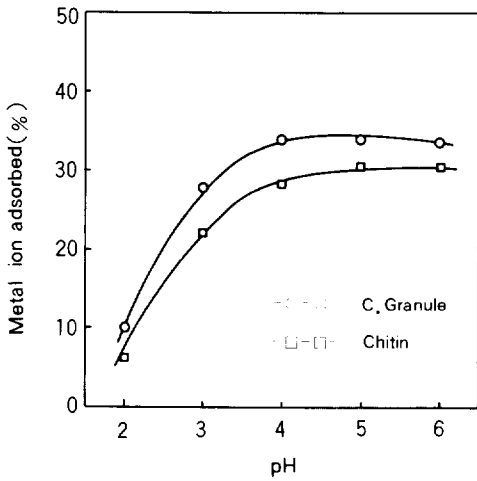


Fig. 5. Effect of pH on the adsorption of copper by C.Granule and Chitin. Concentration of Cu^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

은 떨어졌다.

금속 이온의 흡착

Chitosan 성형체의 C-6 위치의 아미노기에 해당하는 배위기에 Cu^{2+} , Ni^{2+} 등의 금속이온들의 흡착특성을 pH 변화에 따라 검토하였다. 먼저 입자형 성형체(C. Granule)의 Cu^{2+} 이온에 대한 흡착거동은 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 pH 4이상에서 30% 정도로 흡착이 되고 있는데, 이는 chitin 분말의 경우보다 흡착능이 증가된 것으로 나타나 있다. 또한 Ni^{2+} 이온의 흡착거동을 Fig. 6에 나타냈는데 역시 chitin 분말보다 더 높은 흡착능을 나타내고 있다. 이는 앞의 Fig. 3의 SEM사진에서 보았듯이 분말상태 보다 다공성에 의해 C.Granule의 흡착능이 증가된 것으로 생각된다.

다음은 구형의 성형체(C.Bead)로 Fig. 7에는 C. Bead와 chitosan분말에 대한 Cu^{2+} 이온의 흡착거동을 나타내었다. Chitosan의 흡착능은 C-6 위치의 유리 1차 아민기에 의해 매우 높은 것으로 생각되며 bead의 경우도 그림에서 보듯이 비슷한 경향을 나타내며, Ni^{2+} 이온의 경우는 Fig. 8에 나타내었는데 pH 4이상에서 chitosan분말보다 흡착능이 증가하고 있다. 또한 bead의 공통이온에 대한 흡착 특성 검토

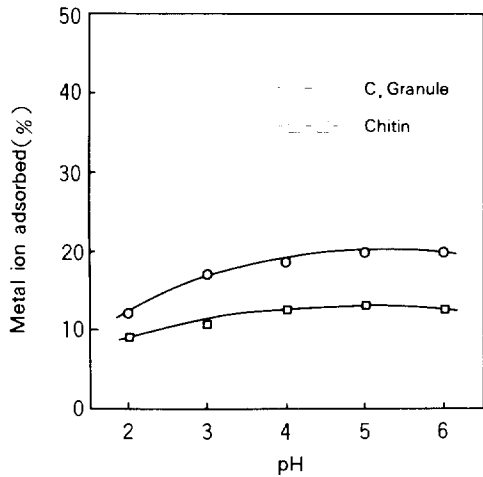


Fig. 6. Effect of pH on the adsorption of nickel by C. Granule and Chitin. Concentration of Ni^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

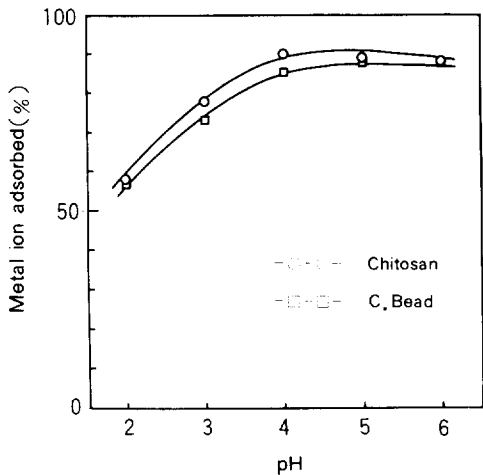


Fig. 7. Effect of pH on the adsorption of copper by Chitosan and C. Bead. Concentration of Cu^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

를 Fig. 9에 나타내었는데 Cu^{2+} 의 흡착능이 Ni^{2+} 의 경우보다 30% 정도 높은 것으로 나타났다. 그리고 Fig. 10에 길이 15 cm, 직경 1.5 cm의 column에서의 공통이온에 대한 흡착능을 나타내었는데, 안정도 상수가 큰 Cu^{2+} 이온이 먼저 흡착이 되어 Ni^{2+} 이온

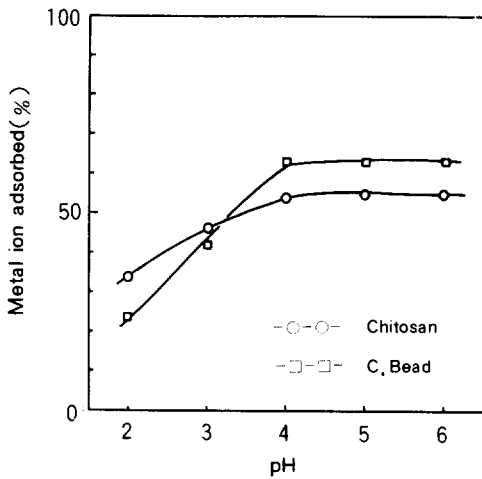


Fig. 8. . Effect of pH on the adsorption of nickel by Chitosan and C. Bead. Concentration of Ni^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

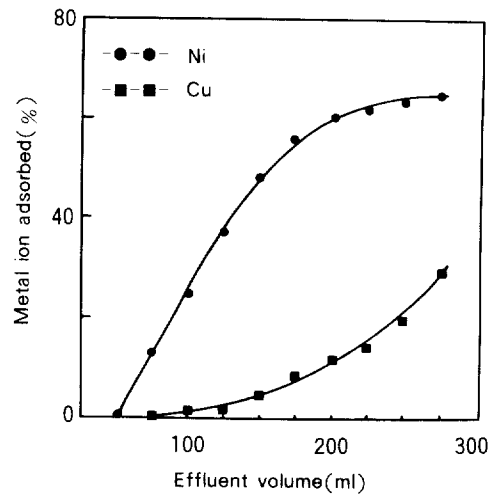


Fig. 10. Breakthrough curves of Cu^{2+} and Ni^{2+} . Concentration of metal ions solution was 100 ppm and the volumetric flow rate, 1 ml/min.

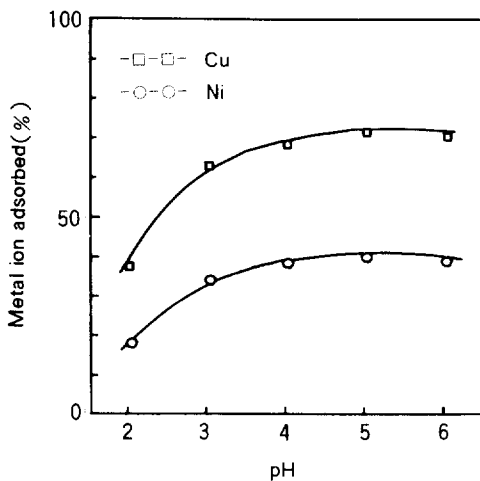


Fig. 9. Effect of pH on the adsorption of metal ion by chitosan bead. Concentration of metal ions in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

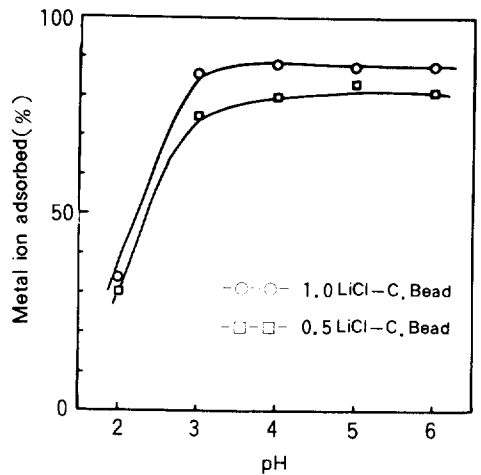


Fig. 11. Effect of pH on the adsorption of copper by 1.0 LiCl-C. Bead and 0.5 LiCl-C. Bead. Concentration of Cu^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

보다 나중에 검출 되었다.

Chitosan bead의 다공성을 향상시키기 위해 LiCl을 chitosan과 1 : 1(이것을 1.0LiCl로 약칭함)로 0.5 : 1(이것을 0.5LiCl로 함)로 첨가하여 만든 bead의 흡착능을 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 여기서 Cu^{2+} , Ni^{2+} 이온의 흡착능은 전반적으로 chitosan

bead와 비슷한 경향을 나타내었지만, 첨가량에 따른 흡착능의 변화를 보여 LiCl이 다공성에 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다.

Bead의 성능을 향상시키고, 안정화시킬 목적으로 chitosan의 glucosamine에 대한 물비로서 glutaral-

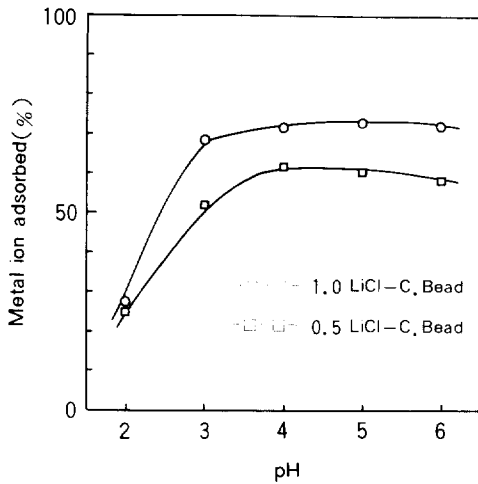


Fig. 12. Effect of pH on the adsorption of nickel by 1.0 LiCl-C.Bead and 0.5 LiCl-C.Bead. Concentration of Ni^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

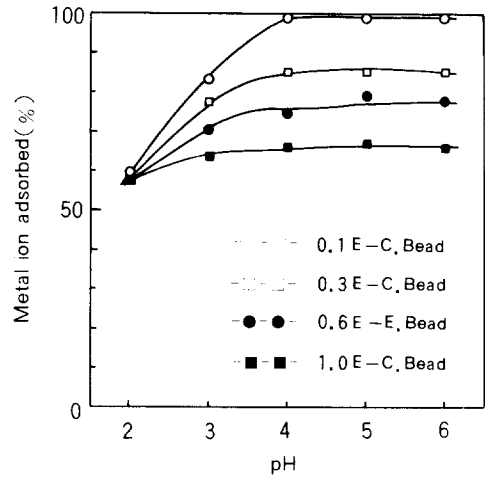


Fig. 14. Effect of pH on the adsorption of copper by 1.0 E-C.Bead and 0.3 E-C.Bead, 0.6 E-C.Bead and 1.0 E-C.Bead. Concentration of Cu^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

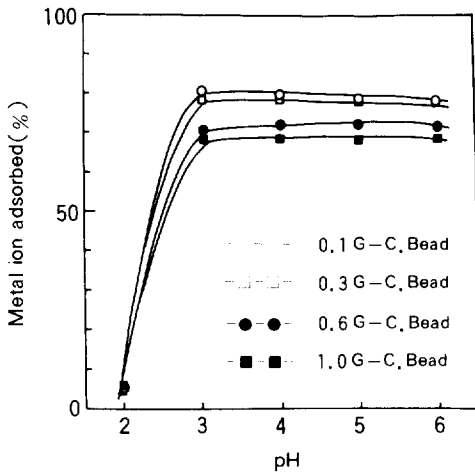


Fig. 13. Effect of pH on the adsorption of copper by 1.0 G-C. Bead, 0.3 G-C. Bead, 0.6 G-C. Bead and 1.0 G-C. Bead. Concentration of Cu^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

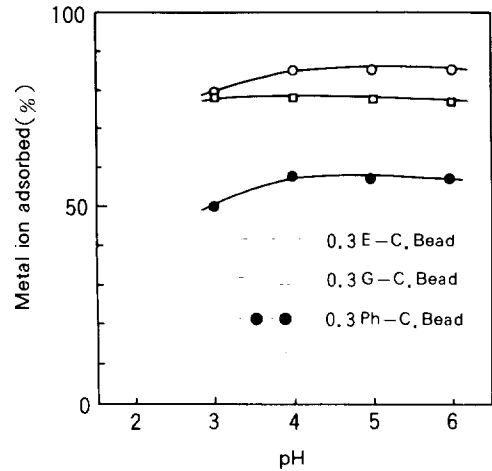


Fig. 15. Effect of pH on the adsorption of copper by 0.3 E-C.Bead, 0.3 G-C.Bead and 0.3 Ph-C.Bead. Concentration of Cu^{2+} in the adsorption solution was 100 ppm and contact time, 24 hr.

dehyde(0.1몰비의 경우 0.1G-C. Bead)와 epichlorohydrin(0.1몰비의 경우 0.1E-C. Bead)을 도입한 것으로 Cu^{2+} 이온의 흡착능을 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다. 여기에서 반응물의 분자량이 클수록, 양이 증가할 수록 금속이온의 흡착능은 떨어지고 있

다. 또한 bead에 두 화합물을 0.3몰비로 도입한 것 (0.3G-C. Bead와 0.3E-C. Bead)과 phenyl isocyanate를 역시 0.3몰비 (0.3Ph-C. Bead)로 도입한 것을 비교하여 Fig. 15에 나타내었는데, glutaraldehyde로 가교시킨 경우는 탄화수소 결합만으로도 가교된 구

조이지만 epichlorohydrin으로 가교시킨 경우는 히드록시기가 생성됨으로 인해서 흡착능이 높게 나타난 것으로 생각되며, phenyl isocyanate의 경우 isocyanate가 urea bond를 생성해 흡착능이 향상될 것으로 생각되었으나 hydrophobic한 방향족 고리에 의해 흡착이 방해 받아 낮게 나타났다.

결 론

Chitin을 탈아세틸화 시켜 얻은 chitosan을 원료로 하여 이것을 유화제들을 첨가한 후 얻은 chitosan 용액을 acetylating agent를 함유하는 반응액에 첨가하여 granule 형태의 성형체를 제조하였고, 또 chitosan을 초산에 녹인 후 응고욕에 적하하여 다공성인 구형의 bead를 제조함으로써, chitosan 본래의 특성을 저하시키지 않은 다공성의 입자형 성형체와 구형 성형체를 만들어 금속이온들에 대한 흡착특성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본래의 chitosan분말 특성을 저하시키지 않은 다공성의 성형체를 만들수 있었다.
2. 입자형 성형체는 chitin분말 보다 더 높은 흡착능을 나타내었다.
3. 구형 성형체는 매우 큰 다공성을 거쳐 금속이온에 따라 흡착이 분말상 보다 향상되었으며, 특정 functional group등의 도입으로 인한 활성화로 chromatography 담체, 고정화 효소, 고정화 균체등 여러 영역에 개발, 이용될 수 있는 좋은 결과를 얻었다.
4. Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온들에 대한 흡착에서는 분말 chitin보다 제조한 chitin granule의 흡착능이 더 우수하였다.
5. Chitosan bead의 Cu^{2+} 및 Ni^{2+} 이온들의 흡착에서는 Cu^{2+} 이온의 흡착이 더 크게 나타났다.
6. Chitosan bead의 다공성 형성을 위해서 LiCl의 첨가 효과가 현저히 좋았으며, LiCl대 glucosamine 단위 분비 1 : 1일때 가장 좋은 효과를 나타내었다.
7. 제조한 bead의 성능향상 및 안정화를 위한 차

리로서는 glutaraldehyde, epichlorohydrin 및 phenyl isocyanate 중 phenyl isocyanate는 hydrophobic한 phenyl group의 도입으로 흡착특성이 현저히 떨어졌으며 epichlorohydrin이 가장 좋은 효과를 나타내었다.

본 연구는 88년도 문교부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌습니다. 이에 감사 드리는 바입니다.

참 고 문 헌

1. S. Mima, M. Miya, R. Iwamoto, and S. Yoshikawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1909 (1983).
2. T. Sakaguchi, T. Horikoshi, and A. Hakagima, *Agric Biol. Chem.*, **45**, 2191 (1981).
3. S. Hirano, Y. Kondo, and Y. Nakazawa, *Carbohydrate Research*, **100**, 431 (1981).
4. R. A. A. Muzzarelli, "Natural Chelating Polymer", Pergamon, New York, 1973.
5. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin, Pergamon, New York, 1977.
6. United States Patent 4, 401, 807 (1980).
7. Japan Patent 昭60-208302 (1985).
8. H. Maeda and H. Egawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1275 (1987).
9. Japan Patent 昭60-215003 (1985).
10. Japan Patent 昭61-40337 (1986).
11. United States Patent 4, 336, 070 (1980).
12. United States Patent 4, 285, 819 (1981).
13. Japan Patent 昭55-133401 (1980).
14. Japan Patent 昭62-100534 (1987).
15. Japan Patent 昭62-53661 (1987).
16. Japan Patent 昭61-255902 (1986).