

## MB-SDS계내에서 키토산의 응집거동에 관한 연구

김 성 현<sup>†</sup> · 나 재 운\* · 최 형 기 · 송 기 동\*\*

국립기술품질원 화학부, \*순천대학교 고분자공학과, \*\*조선대학교 화학과

(1996년 5월 3일 접수)

## Flocculating Behavior of Chitosan in MB-SDS System

Sung-Hyun Kim<sup>†</sup>, Jae-Woon Na\*, Hyeong-Ki Choi, and Ki-Dong Song\*\*

Department of Chemistry, National Institute of Technology & Quality, Kwachon 427-010, Korea

\*Department of Polymer Science and Engineering, Sunchon National University, Chonnam 540-742, Korea

\*\*Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

(Received May 3, 1996)

요 약: Wolfrom법에 의해 게껍질로부터 얻은 키틴을 탈아세틸화시켜 키토산을 제조하였다. Methylene blue (MB)-키토산계 및 MB-sodium dodecyl sulfate (SDS)계의 상호작용에 있어서 키토산의 첨가효과를 분광학적으로 고찰하였고, 이들 계에 있어서 pH 및 부유물질(SS)의 제거율 등 응집효과에 대해 검토해 보았다. MB-키토산계내에서 키토산의 농도가 증가함에 따라 단위체의 흡광도의 증가로 회합이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 그러나  $SDS \leq 1$  mM에서는 키토산을 첨가한 MB-키토산-SDS계의 흡광도가 MB-SDS계보다 더 감소하므로써 다분자 회합체의 회합이 더욱 촉진됨을 알 수 있었다. 그리고 MB-키토산-SDS계와 MB-SDS계 사이의 흡광도차를 보면, isopropyl alcohol과 ethyl alcohol은 약 30% 그리고 ethylene glycohol은 약 40%에서 흡광도차가 가장 크게 증가하였다. 한편, 응집효과에서 키토산의 농도를 2배로 증가하면, SS 제거율은 약 2배로 증가하였다. 그리고 pH 6~9에서 SS 제거율이 가장 좋은 응집효과를 가지는 반면, pH 12 이상에서는 가장 낮은 응집효과를 가졌다. 또한, MB-키토산-SDS계에 첨가한 유기용매는 흡광도차가 가장 큰 농도에서 SS 제거율이 현저히 감소됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Chitin was obtained from crab shell by Wolfrom's method and chitosan was deacetylated from chitin. The interaction of MB-chitosan and MB-chitosan-SDS system was examined by means of spectrophotometer. The flocculation effect of pH and removal rate of suspended solid (SS) was studied. With increasing the concentration of chitosan in MB-chitosan system, the disassociation occurred by means of increasing absorbance of monomer. When  $[SDS] \leq 1$  mM, the absorbance of MB-chitosan-SDS system decreased more than that of MB-SDS system. It promoted greatly the aggregation of polymer. The differential absorbance between MB-chitosan-SDS and MB-SDS system increased greatly at 30% isopropyl alcohol, 30% ethyl alcohol and 40% ethylene glycohol. When the concentration of chitosan increases twice, the removal rate of SS was doubled. The removal rate of SS had the high flocculation at pH 6~9, but at above than pH 12 it had the low flocculation. It was reduced in MB-chitosan-SDS system with organic solvent.

Keywords: chitosan, MB-SDS system, MB-chitosan-SDS system, flocculation effect, metachromasy.

## 서 론

게, 새우 등은 키토산을 함유하는 갑각류에 속하는 동물로서 대부분 폐기물로만 취급되어 왔으나, 이를 폐자원으로 활용하기 위한 많은 연구가 거듭되면서부터 의료, 섬유, 식품 및 환경 등 다양한 용도로 응용하게 되어 최근에는 유용한 천연자원의 하나로 각광을 받고 있다.<sup>1-9</sup> 갑각류의 껍질에서 주로 얻어지는 천연 고분자인 키토산은  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxy-D-glucose 단위로 이루어진 polysaccharide 이며, 키토산은 키토신의 2번 탄소의 N-acetylamide 중에 acetyl기를 제거함으로써 얻어진 물질로서, 키토신의 공식명칭은 (1 $\rightarrow$ 4)-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucan 이고, 키토산의 공식명칭은 (1 $\rightarrow$ 4)-2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glucan이다. 이 키토신과 키토산은 cellulose와 유사한 구조를 갖고 있으며, cellulose의 glucopyranose 2번 탄소 위치의 hydroxy기 대신에 N-acetylamide와 amino기로 치환되어 있어<sup>10,11</sup> 전자 공여체로 작용하여 중금속 응집제로<sup>7,12,13</sup> 이용될 뿐만 아니라, 염료에 대한 흡착력이 강해 congo red는 키토신의 아세트아미드기의 exchange mechanism에 의해 흡착이 이루어진다고 알려져 있다.<sup>14</sup>

염료는 최근에 UV 비복사선에 의해 아조기의 photoisomerization,<sup>15</sup> 광증감제,<sup>16</sup> 색소분자에 의한 암세포의 형성과 전이<sup>17</sup> 그리고 천연색 사진 및 염색공업 등<sup>18</sup> 첨단 영역까지 폭넓게 이용되고 있다. 수용액에서 Beer 법칙에 벗어나는 염료들은 농도의 증가에 따라 장파장 쪽에서 나타나는  $\alpha$ -band는 감소하는 반면, 단파장쪽에서 나타나는  $\beta$ -band는 증가한다. 또한,  $\beta$ -band보다 더 단파장쪽에서 새로운 흡수대의 특성적 변화가 나타나기도 하는데, 이러한 현상을 metachromasy 이라 한다.<sup>19</sup> Metachromasy 현상을 나타내는 염료들은 sodium dodecyl sulfate (SDS) 나<sup>20</sup> 지질이중층막과<sup>21</sup> 같은 계면활성제 그리고 polyvinylsulfate (PVS)<sup>22</sup> 및 DNA와<sup>23</sup> 같은 고분자 전해질 등이 존재하는 경우에 다분자 회합체가 나타난다. 그러나 thionin-SDS계에 유기용매 및 무기염을 첨가하면 이와 반대로 나타난다.<sup>24</sup>

최근 Gummow는<sup>25</sup> 키토산과 acid yellow 42와의 상호작용으로 metachromasy 현상이 일어난다고 보고하였고, Watkins 등은<sup>26</sup> FD & C. Red No. 40

과 키토산 존재하에 pH 2~7에서 binding 한다고 보고된 바 있다.

한편, 계면활성제는 친수성과 소수성을 동시에 갖는 양친매성 구조를 가지며, 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 임계미셀농도 (critical micelle concentration, CMC)에 이르면 미셀을 형성하는 특성이 있으므로 반대 하전의 상호작용을 이해하고자 probe로서 metachromasy 현상을 나타내는 염료들을 많이 선택해 왔다. 염료는 염색공업현장에서 발생한 산업폐수로 인하여 수질환경에 많은 영향을 초래하는 바, 키토산 및 이들 유도체 등을 이용한 염료폐수에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다.<sup>27,28</sup> 그러나 계면활성제의 존재하에서 염료폐수처리에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다. 따라서 본 연구는 염료-키토산-계면활성제계의 metachromasy 현상을 기초로 한 고찰이 필요하다고 생각되므로 동일한 하전을 가진 양이온성 MB-키토산계의 상호작용과 반대 하전을 가진 MB-SDS계의 상호작용에 있어서 키토산의 첨가효과를 분광학적으로 알아보고, 다분자 회합체를 감퇴시키는 알코올성 유기용매를 선택하여 MB-키토산-SDS계에 미치는 용매효과를 조사해 보았다. 그리고 이들 계에 있어서 pH 효과 및 부유물질 (suspended solid, SS) 제거율 등 응집효과에 대해 조사해 보았다.

## 실 험

시 약. 본 연구에 사용된 methylene blue (MB)는 SCI의 microscopical stain을 물과 에탄올의 혼합용액에 포화시킨 후 60~85 °C의 물중탕하에서 감압여과한 다음, 암실에서 재결정하여 사용하였다. 그리고 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)는 Sigma Chem. Co.의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다. 키토산 및 키토산의 제조용 원료는 산업 폐기물인 꽃게 (portunus trituberculatus)의 등껍질 부분을 선별하여 물로 깨끗이 세척한 후, 실온에서 건조하여 분쇄한 잔사를 12~35 mesh체의 크기를 사용하였다. 키토산 제조에 사용된 용매 및 기타 시약은 Fisher Chem. Co.의 제품을 사용하였고, 무수 에탄올과 무수 에테르는 Aldrich Chem. Co.의 GR급 제품을 사용하였다.

기기. 키토산의 구조를 확인하기 위하여 사용된 기기는 CHON-S analyzer (Carlo Eabar, 1108)와 FT-IR 분광광도기 (Bruker, IFS 66)를 사용하였다. 그리고 흡수 spectra의 측정은 Beckman-DU 68 분광광도기를 사용하였으며, 일정한 온도 ( $25 \pm 0.05$  °C)를 유지하기 위하여 peltier temperature controller를 분광광도기에 부착하여 사용하였다.

키토산의 제조. Wolfrom 방법에<sup>29</sup> 의하여 키토산에 10배의 50%-NaOH를 가하여 100 °C에서 5시간 동안 탈아세틸화한 후, 즉시 얼음이 들어 있는 용기에서 냉각시켰다. 이를 120 mesh체에 받아 흐르는 증류수에서 여과액이 중성이 될 때까지 반복 세척하였다. 마지막 단계에는 무수 에탄올과 무수 에테르로 탈수하고, 60 °C에서 4시간 동안 진공건조하여 25 mesh체를 이용하여 키토산 분말을 제조하였다.

키토산의 탈아세틸화도 (DAc) 측정. Toluidine blue 지시약을 이용한 콜로이드 적정법을<sup>30</sup> 사용하여 (1)식으로부터 탈아세틸화도를 측정하였다. 키토산 1g을 증류수 100 mL, 0.4 M acetate buffer (pH 4.0) 100 mL 혼합 용액에 용해시켰다. 용해된 키토산 콜로이드 용액 1g을 채취하여 증류수 30 mL와 혼합하고 toluidine blue 지시약을 2방울을 떨어뜨려 1/400 N potassium polyvinylsulfate (PVSK) 용액으로 적정한다. 이때 용액의 색깔이 푸른색에서 보라색으로 변하는 점을 종말점으로 하였다.

$$DA_c = \frac{100}{\left(\frac{50}{4.30V} - 1\right) 0.793 + 1} \quad (1)$$

여기서  $V$ 는 적정액의 부피 (mL)이다.

키토산의 평균 분자량 ( $M_w$ ) 결정. 0.2 M  $CH_3COOH$ , 0.1 M NaCl, 4 M urea (1:1:1, v/v) 용액에 진공 건조된 키토산 분말을 각각 0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2%가 되도록 용해하고 냉암소에 24시간 동안 방치하였다.  $25 \pm 0.05$  °C 항온조에서 각각 Cannon-Fenske형 모세관 점도계 (Kimax No. 100)를 사용하여 모세관을 통과한 시간을 측정, 고유점도  $[\eta]$ 를 계산하고 다음 식 (2)로부터 분자량을 구하였다.<sup>31</sup>

$$[\eta] = 8.93 \times 10^{-4} M_w^{0.71} \text{ (dL/g, } 36.5 \pm 0.05 \text{ °C)} \quad (2)$$

부유물질 (SS)의 측정. 부유물질의 측정은 키토산이 첨가된 MB-SDS계에 있어서의 용액을 GPC 필터로 여과하여 50 °C에서 4시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하였고, SS 제거율은 다음 (3)식에 의해 계산하였다.

$$SS \text{ 제거율 (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_2} \times 100 \quad (3)$$

여기서,  $W_1$ 은 MB-SDS계의 무게 (mg)이고,  $W_2$ 는 키토산이 첨가된 MB-SDS계의 무게 (mg)이다.

용액제조. MB 및 SDS의 저장용액은 각각  $1.0 \times 10^{-3}$  M과  $2.5 \times 10^{-5}$  M로 조제하였고, 키토산의 저장용액은 무수 초산에 0.7% (v/v)로 용해하여  $1.0 \times 10^{-3}$  M로 조제하였다. 그리고 MB의 저장용액은 장시간 보관할 경우, 흡광도가 떨어지므로 제조 후 3일 이내에 사용하였으며, 모든 저장용액은 냉암실에 보관하여 사용하였다.

한편, MB의 농도가 일정한 조건 ( $2.5 \times 10^{-5}$  M) 하에서 원하는 S/D (SDS의 농도/MB의 농도)에 따라 순차적으로 micropipet으로 취하여 25 mL 용량 플라스크에 증류수를 채워서 용액을 조제하였다. 또한 MB-SDS계에 첨가한 키토산은 MB 및 SDS의 저장용액을 각각 일정량씩 피펫으로 취하여, 용량 플라스크에 넣고 여기에 원하는 키토산을 첨가한 후 용액을 제조하였다. MB-키토산-SDS계에 첨가된 유기 용매의 농도는 위와 같은 방법으로 용액을 제조하였다.

## 결과 및 고찰

키토산의 구조 확인. 수산계 폐기물인 계집질로부터 얻은 키토산과 이것을 탈아세틸화시켜 제조한 키토산의 FT-IR spectra를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 키토산의 특성 피크인  $3447 \text{ cm}^{-1}$  (OH stretching),  $2878 \text{ cm}^{-1}$  (CH stretching),  $1626 \text{ cm}^{-1}$  (C=O stretching에 의한 amide I vibration),  $1310 \text{ cm}^{-1}$  (amide III vibration),  $1150 \text{ cm}^{-1}$  (NH bending에 의한 amide II vibration)에서 강한 흡수 피크를 보여 주고 있다. 탈아세틸화된

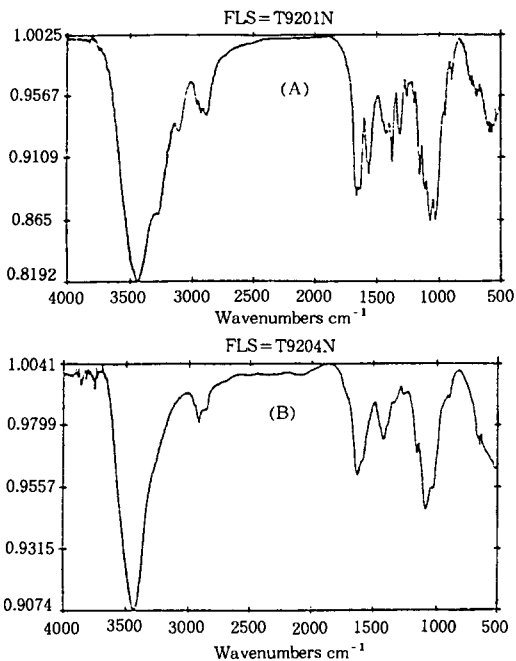


Figure 1. FT-IR spectra of chitin(A) and chitosan (B).

키토산의 경우에는 2878  $\text{cm}^{-1}$ 에서 CH stretching과 1655  $\text{cm}^{-1}$ , 1550  $\text{cm}^{-1}$ , 1310  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 amide I, II, III vibration의 강한 피크가 나타난 것으로 보아 키토산이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 그리고 키토산의 원소분석 결과, 계산치와 실험치가 허용오차 범위내에서 잘 일치하였으며, 키토산의 물리적 성질은 Table 1과 같다.

MB-키토산계의 상호작용. 소수성 상호작용과 자체회합(self-association)한다고 알려져 있는 MB는 색소의 농도에 따라 664 nm에서 나타나는  $\alpha$ -band와 610 nm에서 나타나는  $\beta$ -band는 각각 monomer (단위체)와 dimer (이합체)의 흡수대이다. MB는 고분자 전해질이 존재하는 경우  $\beta$ -band보다 더 짧은 파장에서 trimer (삼합체) 이상의 다분자 회합체의 흡수대에 기인한 metachromatic band (meta-band)가 나타난다.<sup>18</sup> 따라서 본 연구는 MB 존재하에서 천연 고분자인 키토산과의 상호작용을 알아보기 위하여  $\alpha$ -band의 변화 양상을 키토산 농도에 따르는 흡광도의 변화로 알아본 결과(Fig. 2), 키토산 농도가 증가함에 따라 흡광도가 약간씩 증가함을 볼 수

Table 1. Physical Properties and Elemental Analysis of Chitosan

[ $\eta$ ] (dL/g)	$M_w$	DAc	C%		H%				
			caled.	found.	caled.	found.			
chitosan	10.63	$5.5 \times 10^5$	83.8	44.72	45.10	6.83	6.81	8.70	8.56

[ $\eta$ ] : Intrinsic viscosity,  $M_w$  : Weight average molecular weight, DAc : Degree of deacetylation.

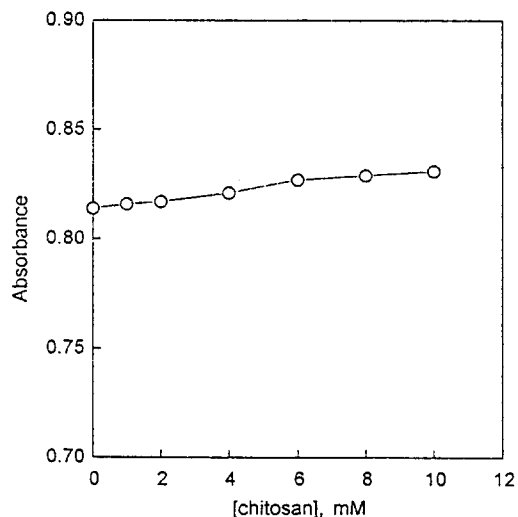
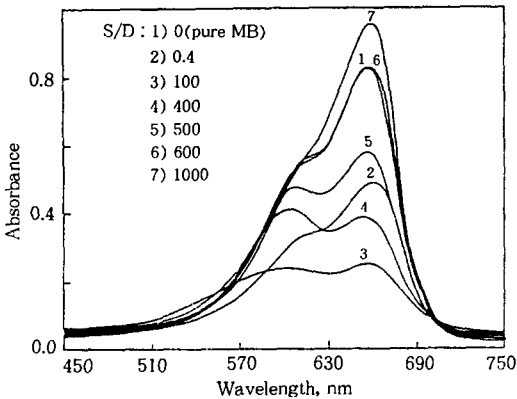


Figure 2. Absorbance of  $\alpha$ -band with concentration of chitosan in MB-chitosan system. [MB]= $1.0 \times 10^{-5}$  M.

있다. 이러한 흡광도의 증가로 키토산은 MB와의 정전기적인 반발력에 의하여 MB 분자들이 단위체 상태로 존재한 해리임을 알 수 있다. 일부 연구자들은 아조기를 가진 염료와 반대 하전을 가진 키토산과의 상호작용으로 metachromasy 현상이 일어난다고 하였으며,<sup>25</sup> 키토산은 FD & C. Red No. 40과 같은 염료와 잘 결합한다고 하였다.<sup>26</sup> 그러나 본 연구에서는 키토산 첨가로 MB의 metachromasy 현상은 일어나지 않으며, 고분자 전해질의 경우와 유사한 경향임을 알 수 있다.<sup>32</sup>

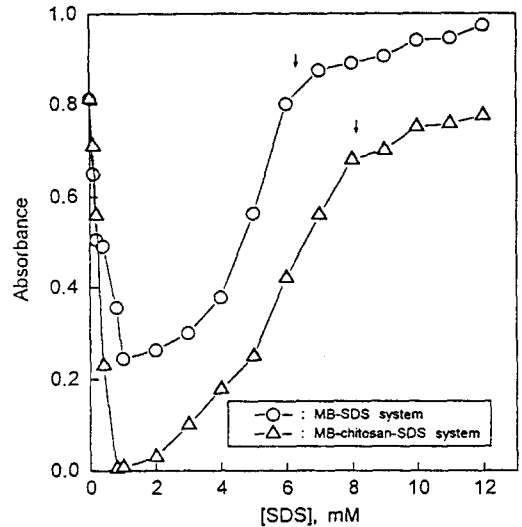
MB-SDS계의 상호작용 있어서 키토산의 첨가효과. MB의 농도가 일정한 조건 ( $1.0 \times 10^{-5}$  M) 하에서 MB-SDS계의 흡수 spectra의 변화 양상을 Fig. 3에 나타냈는데, S/D=100까지 증가시키면 최대 흡수파장을 나타내는  $\alpha$ -band 및  $\beta$ -band의 흡수대는 감소한다. 그리고 S/D=100 이상에서는  $\alpha$ -band와  $\beta$ -



**Figure 3.** Absorption spectra with various S/D ratio in MB-SDS system. S/D is the concentrations of SDS to MB ratio.  $[MB]=1.0 \times 10^{-5} M$ .

band가 증가하면서 원래의 모양인 순수한 MB의 흡수 spectra로 환원됨을 볼 수 있다. 이러한 흡수 spectra의 변화 양상을 좀더 자세히 알아보기 위하여 MB-SDS계내에서 SDS 농도에 따른  $\alpha$ -band의 흡광도로 도시해 본 결과(Fig. 4), 흡광도가 감소함을 볼 수 있는데 이것은 MB 분자들이 SDS의 친수성기에 정전기적으로 결합한 MB (SDS)<sub>n</sub>의 다분자 회합체가 형성되며 물에 불용성인 미세한 침전을 육안으로 확인할 수 있다.<sup>33</sup> 이러한 현상은 고분자 전해질이 존재하는 경우와<sup>22</sup> 유사한 일종의 metachromasy 현상이라고 볼 수 있다. 그리고 키토산을 첨가한 MB-키토산-SDS계의 흡광도가 MB-SDS계보다 더 감소함으로써 키토산 사슬내의 암모늄 양이온이 SDS의 알킬기 즉, 소수성기의 도입으로 키토산과 SDS와의 정전기적인 상호작용과 MB 분자들 사이의 소수성 작용이 복합적으로 부가되어 다분자 회합체의 회합을 더욱 촉진시킨다고 볼 수 있다.

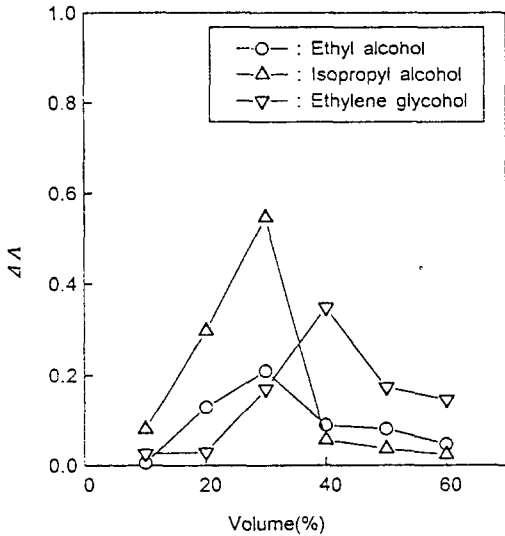
또한, 흡광도의 증가 (SDS > 1 mM)로 다분자 회합체가 해리됨을 알 수 있는데, 이것은 dye-rich induced micelle의 형성으로 인한 결과라고 보여지며,<sup>32</sup> 키토산을 첨가한 MB-키토산-SDS계의 흡광도가 MB-SDS계보다 더 낮음을 알 수 있다. 그리고 흡광도의 변화가 거의 없는 단계에서는 MB-SDS계 및 MB-키토산-SDS계의 CMC가 각각 6.2 mM 및 8.2 mM로서 다분자 회합체가 거의 파괴된 해리상태임을 알 수 있다. 이것은 과량의 SDS 첨가로 dye-



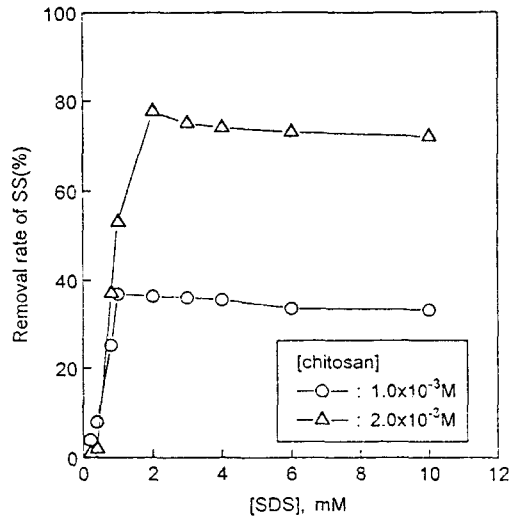
**Figure 4.** Absorbance of  $\alpha$ -band with concentration of SDS in MB-SDS and MB-chitosan-SDS systems. The above arrow shows the critical micelle concentration.

rich induced micelle이 보통 미셀로 변화되어 가면서 미셀 stern층에 흡착된 MB 분자들이 재분포되어 단위체 상태로 변화하기 때문이라고 볼 수 있다. 일부 연구자들은<sup>34</sup> premicelle 영역에서 염료-계면활성제 혼성미셀이 형성한다고 하였다.

**용매효과.** 유기용매의 첨가시 thionin (Th)과 같은 순수한 염료나<sup>35</sup> Th-SDS계의<sup>24</sup> 흡광도는 증가하는데, 본 연구의 결과에 의해서도 MB-키토산-SDS계 및 MB-SDS계에 알코올성 유기용매를 첨가하면 이와 유사한 경향이 나타난다. 이러한 유기용매의 첨가 농도에 따른  $\alpha$ -band의 흡광도차의 변화 양상을 Fig. 5에 나타내었는데, 유기용매의 농도 증가에 따라 isopropyl alcohol과 ethyl alcohol은 각각 30% 그리고 ethylene glycol은 40%에서 흡광도차가 가장 크게 증가하다가 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하여 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이들 유기용매 이상에서 MB-키토산-SDS계의 흡광도가 MB-SDS계보다 크게 증가한 것은 다분자 회합체 주위에 유기용매가 물분자와 수소결합하거나 혹은 키토산 분자내에서 수소결합하여 큰 협동구조를 이루고 있는 물의 "iceberg" 구조가<sup>36</sup> 알코올 용매나 키토산에 의해 다분자 회합체가 거의 파괴되어 순수한 MB의 흡수



**Figure 5.** Differential absorbance( $\Delta A$ ) of  $\alpha$ -band with concentration of organic solvents(v/v%) in MB-chitosan-SDS and MB-SDS system at S/D=100. [MB]= $1.0 \times 10^{-5}$  M, [chitosan]=[SDS]= $1.0 \times 10^{-3}$  M.

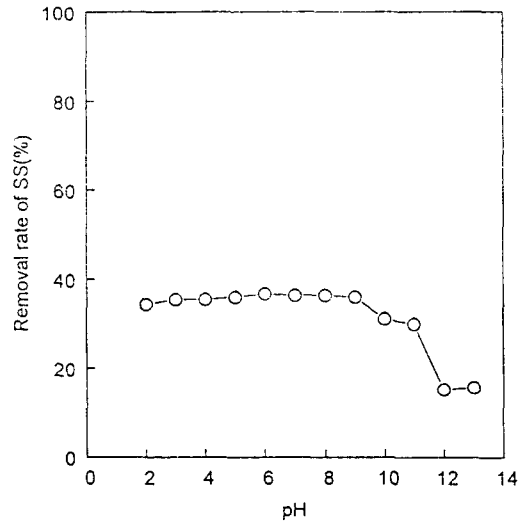


**Figure 6.** Removal rate of suspended solid(SS) with concentration of SDS in MB-chitosan-SDS system. [MB]= $1.0 \times 10^{-5}$  M.

spectra의 변화 양상으로 환원된다고 볼 수 있다.

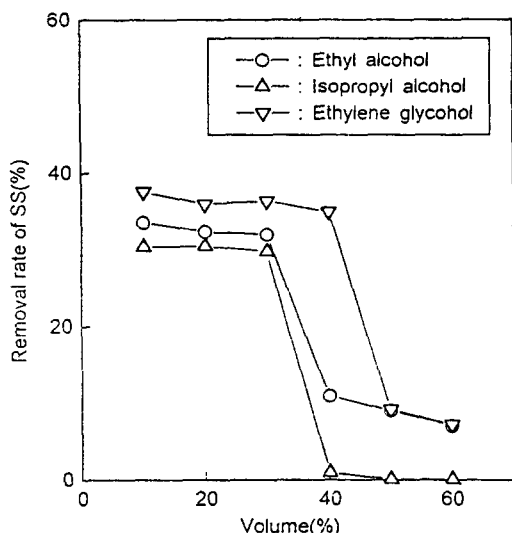
**응집효과.** Fig. 4의 흡광도의 변화 양상을 투광도로 환산해 보면, SDS농도가  $1.0 \times 10^{-3}$  M일 때 MB-키토산-SDS계의 투광도가 MB-SDS계보다 우수함으로써 응집할 수 있는 효율이 좋음을 알 수 있다. 이러한 응집효과를 알아보기 위하여 SDS 농도에 따른 SS 제거율을 고찰한 결과(Fig. 6), 키토산의 농도가  $1.0 \times 10^{-3}$  M인 경우에 있어서 다분자 회합체의 회합이 최대로 형성한 농도 즉, SDS 농도가  $1.0 \times 10^{-3}$  M일 때 (S/D=100) SS 제거율이 가장 좋으며 다분자 회합체가 해리된  $1.0 \times 10^{-3}$  M 이상의 SDS (S/D=100 이상)에서는 제거율의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 그리고 키토산 농도 ( $1.0 \times 10^{-3}$  M)를 2배로 증가하면, SS 제거율도 약 2배로 좋아짐을 알 수 있다. 이러한 사실로 볼 때 양이온성 염료폐수는 키토산 첨가로 응집능력을 발휘할 수 없으나, 계면활성제의 존재하에서 키토산 첨가는 좋은 응집능력을 발휘할 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 7은 S/D=100에서 pH 변화에 따른 SS 제거율의 변화를 알아본 결과이다. pH 증가에 따라 SS 제거율이 pH 9까지 증가하다가 그 이상에서는 감소하기 시작하여 pH 12에서 현저히 감소됨을 볼



**Figure 7.** pH effect in MB-chitosan-SDS system at S/D=100. [MB]= $1.0 \times 10^{-5}$  M, [chitosan]=[SDS]= $1.0 \times 10^{-3}$  M.

수 있다. 이와 같이 pH 9 이하에서 SS 제거율이 좋은 이유는 물에 불용성이며, 안정한 다분자 회합체를 이루기 때문이라고 생각되며, pH 12에서 SS 제거율이 현저히 떨어진 것은 NaOH 첨가로 키토산의 탈아세



**Figure 8.** Removal rate of suspended solid(SS) with concentration of organic solvents(v/v%) in MB-chitosan-SDS system. [MB]= $1.0 \times 10^{-5}$  M. [chitosan]=[SDS]= $1.0 \times 10^{-3}$  M.

탈화도가 증가하여 다분자 회합체가 파괴되기 때문이라고 생각되어진다. 일부 연구자들은 염색폐수처리효과에서 키토산의 탈아세틸화도가 증가함에 따라 SS 제거율이 증가한다고 하였고, pH 9에서 우수한 성능을 나타낸다고 하였으며,<sup>27</sup> 키토산의 유도체인 히드록시프로필 키토산은 중성용액에서 가장 좋은 응집성능을 나타낸다고 하였다.<sup>37</sup>

한편, Fig. 5의 실험조건하에서 얻은 MB-키토산-SDS계 내에서 유기용매의 농도에 따른 SS 제거율의 변화 양상을 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 유기용매의 농도가 증가함에 따라 SS 제거율이 isopropyl alcohol과 ethyl alcohol은 약 30% 이상 그리고, ethylene glycol은 40% 이상에서 SS 제거율이 현저히 저하됨을 볼 수 있다. 이러한 것은 MB-키토산-SDS계의 다분자 회합체가 거의 파괴된 농도 즉, 흡광도차가 가장 큰 농도에서 제거율이 가장 크게 감소한다. 그리고 제거율이 가장 크게 감소된 이들 농도 이하에서는 제거율 변화가 거의 없는 것으로 보아 다분자 회합체에 미치는 영향은 적으며, 용매의 종류에 따라 제거율이 약간 달리 나타남을 알 수 있다.

## 결 론

Wolfrom 방법에 의해 계겉질로부터 제조한 키토산을 탈아세틸화시켜 키토산을 제조한 다음, 이것을 동일한 하전을 가진 MB와의 상호작용과 키토산 존재하에서 MB-SDS계의 상호작용을 분광학적으로 고찰하였다. 그리고 이들 계에 있어서 응집효과에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MB-키토산계에 있어서 키토산 농도가 증가함에 따라  $\alpha$ -band의 흡광도가 증가함을 알 수 있으며, 키토산을 첨가한 MB-키토산-SDS계의 흡광도가 MB-SDS계보다 더 감소함으로써 다분자 회합체의 회합을 더욱 촉진시킴을 알 수 있었다.

2. 키토산을 첨가한 MB-키토산-SDS계와 MB-SDS계의 흡광도차를 보면, 유기용매의 농도가 증가함에 따라 isopropyl alcohol과 ethyl alcohol은 약 30%에서 그리고 ethylene glycol은 약 40%에서 흡광도차가 가장 크게 증가하였다.

3. 응집효과에서 키토산의 농도 증가에 따라 SS 제거율은 크게 증가하며, 키토산 농도를 2배로 하면 SS 제거율도 약 2배로 증가하였다. 그리고 SS 제거율은 pH 6~9에서 가장 좋은 응집효과를 가지는 반면에 pH 12 이상에서는 가장 낮은 응집효과를 가졌다. 또한 MB-키토산-SDS계에 첨가한 유기용매는 흡광도차가 큰 농도에서 응집효과가 가장 크게 감소됨을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. C. Jeuniaux, *Arch. Intern. Physiol. Biochem.*, **72**, 329 (1964).
2. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", p. 46, Pergamon, New York, 1977.
3. K. Kuridac, *化學의 領域*, **35**, 927 (1981).
4. D. Knorr, *Food Technol.*, **38**, 85 (1984).
5. S. B. Gudmund, A. Thorleif, and S. Paul, "Chitin and Chitoson", Elsevier Science, New York, 1989.
6. Z. Tamura, K. M. Miyasaki, and T. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 333 (1965).
7. C. H. Kim, B. K. Chang, and K. S. Choi, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**, 204 (1993).
8. H. J. Chang, D. W. Jeon, and S. R. Lee, *Korea F.*

- Food Sci. Technol.*, **26**, 348 (1994).
9. J. J. Kim, S. H. Kim, and D. W. Jeon, *Journal of the Korean Fiber Society*, **32**, 782 (1995).
  10. K. M. Rudall and W. Kenchington, *Biol. Rev.*, **48**, 594 (1973).
  11. C. Rouget, *Comp. Remd.*, **48**, 792 (1859).
  12. H. Unno, *Chem. Ind.*, **74**, 178 (1984).
  13. Y. B. Kim and B. J. Ahn, *J. of KSEE*, **16**(3), 299 (1994).
  14. R. A. A. Muzzarelli, "Biochemical Modification of Chitin in Inset Intgument", p. 46, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1976
  15. Manfred Eich, etc., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **8**, 59 (1987).
  16. K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Angew. Chemie. Engl.*, **96**, 759 (1979).
  17. K. Yamaoka and S. Noji, *Chem. Lett.*, **11**, 23 (1979).
  18. S. Fujita, *J. Org. Chem.*, **48**, 177 (1983).
  19. E. H. Braswell, *J. Phys. Chem.*, **88**, 3653 (1984).
  20. P. Mukerjee and K. J. Mysels, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2937 (1955).
  21. T. Handa, C. Lchihashi, L. Yamamoto, and M. Nakagaki, *Bull. Japan. Chem. Soc.*, **56**, 2548 (1983).
  22. M. Shirai and T. Nagatsuka, *Makromol. Chem.*, **178**, 37 (1977).
  23. E. Wyn-Jones and J. Gormally, "Aggregation Processes in Solution", p. 27, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1983
  24. S. H. Kim and K. D. Song, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 9 (1994).
  25. B. D. Gummow and G. A. F. Roberts, *Makromol. Chem.*, **186**, 35 (1985).
  26. T. R. Watkins and D. Knorr, *Nutrition Reports Int.*, **27**, 1161 (1983).
  27. S. K. Choi, S. J. Kim, B. O. Jung, J. J. Kim, K. S. Choi, and Y. M. Lee, *J. of Korea Ind. & Eng. Chemistry*, **5**, 899 (1994).
  28. C. H. Kim, S. K. Jo, B. O. Jung, B. K. Chang, K. S. Choi, and J. J. Kim, *ibid.*, **6**, 267 (1995).
  29. M. L. Wolfrom, G. G. Maher, and A. Chaney, *J. Org. Chem.*, **23**, 199 (1958).
  30. M. Maeda, H. Murakami, H. Ohta, and M. Tajima, *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 427 (1992).
  31. F. A. Rutherford III and P. R. Austin, *Proc. Int. Conf. Chitin/Chitosan*, 1st, 182 (1978).
  32. H. Sato, M. Kasatani, and K. Kasatani, *J. Phys. Chem.*, **87**, 3759 (1983).
  33. J. W. Park and H. Chung, *Bull. Korea Chem. Soc.*, **7**, 113 (1986).
  34. H. Sato, M. Kawasaki, K. Kasatani, N. Nakashiuma, and K. Yoshihara, *Bull. Japan Chem. Soc.*, **56**, 3588 (1983).
  35. T. G. Dewey, P. S. Wilson, and D. H. Turmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4550 (1978).
  36. H. S. Frank and M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 50 (1945).
  37. S. J. Kim, S. K. Cho, Y. M. Lee, and K. S. Choi, *Polymer(Korea)*, **9**, 921 (1995).