

## 산 처리된 키틴에 의한 음이온성 염료 제거

김성배<sup>†</sup> · 이재환

경상대학교 응용화학공학부 및 공학연구원  
(2002년 3월 14일 접수, 2002년 6월 8일 채택)

## Removal of Anionic Dyes by Acid-Treated Chitin

Sung Bae Kim<sup>†</sup> and Jae Hwan Lee

Division of Applied Chemical Engineering and ERI, Chinju 660-701, Korea  
(Received 14 March 2002; accepted 8 June 2002)

### 요 약

산 처리된 키틴에 의한 염료 제거율을 조사하고, 그 결과를 키토산의 염료 제거율과 비교하였다. 사용된 염료는 음이온성인 Acid Blue 25, Direct Red 81과 Mordant Yellow 10이었다. 초기 염료용액의 pH가 6에서는 산 처리된 키틴이 처리되지 않은 키틴이나 키토산보다 염료 제거율이 월등히 높았다. 염료 제거율은 산 처리된 키틴에 포함된 수분함량에 따라 달랐는데 수분함량이 많을수록 염료 제거율이 높게 나타났다. 또한 염료 제거율은 염료용액의 pH에 따라 민감하게 변하였는데 pH가 낮을수록 염료 제거율이 높았다. pH=6에서는 산 처리된 키틴의 염료 제거율이 처리되지 않은 키틴과 키토산보다 상당히 높았고, pH=3에서는 키토산의 염료 제거율이 가장 높았다.

**Abstract** – Dye removal by acid-treated chitin was investigated and compared with results from chitosan. Dyes used were Acid Blue 25, Direct Red 81 and Mordant Yellow 10 which were all anionic dyes. When the pH of initial dye solution was 6, the dye removal of the acid treated chitin was superior to those of untreated chitin and chitosan. Dye removal was varied with the moisture content of the acid treated chitin and increased as the moisture content was increased. Also, dye removal was varied very sensitively with the pH of dye solution and increased as pH was decreased. When the pH of initial dye solution was 6, the dye removals of acid-treated chitins were significantly higher than those of untreated chitin and chitosan. But, at pH 3, the dye removal of chitosan was the highest among them.

**Key words:** Chitin, Chitosan, Microcrystalline Chitin, Anionic Dye, Acid

### 1. 서 론

염색공장에서 배출되는 폐수는 특성면에서 대표적 오염물질로 분류되고 총 폐수 배출량은 적지만 오염 부하량이 매우 커서 수질에 미치는 영향은 매우 크다고 알려져 있다. 이런 염색폐수에는 색소화합물의 염료, 생산 공정에서 사용된 polyvinyl alcohol이나 전분과 같은 호제(sizing agent), 그리고 호제 제거에 사용되는 세제류 같은 난분해성 물질과 각종 고분자 유기화합물이 포함되어 있어 폐수처리시설에서 처리가 매우 어려운 폐수로 인정되고 있다[1]. 더구나 염색폐수는 염색법 및 염색의 색조에 따라 사용되는 염료나 매염제의 종류가 전혀 다를 뿐 아니라 염료는 화학적으로 매우 다양하고 안정되어 처리시설에서 거의 제거되지 않고 그대로 배출되고 있는 실정이다. 또한 염료에 의해 발생된 색소는 농도가 희박하다고 해도 시각적, 심리적으로 강한 영향을 주며, 제거되지 않고 방류될 경우 수중의 일광투과를 막아 수중 생태계에 큰 영향을 미칠 수도 있다.

이들 염료를 제거하는 방법으로 크게 물리적 처리방법, 화학적 처리방법, 그리고 생물학적 처리방법이 있으나 어느 하나의 방법으로는 완전하게 처리할 수 없어 대부분 이들 방법을 복합적으로 사용하여 처리하는 방법을 채택하고 있다[2]. 그래서 먼저 물리적인 방법으로 염료를 어느 정도 제거하고 난 후 화학적인 처리방법이나 생물학적인 처리방법을 사용하면 이들 2차 처리시설에 대한 염료 부하량을 상당히 줄일 수 있어 거의 완벽하게 염료를 제거할 수 있다. 물리적인 처리방법은 주로 흡착제나 응집제를 사용하고 있는데 활성탄, 무기 응집제 그리고 고분자 응집제 등 많은 종류의 물질이 이용되어 왔다. 최근에는 농산 폐기물이 많이 이용되고 있는데 그 이유는 이런 식물성 폐기물은 풍부하고 아주 값싸게 구할 수 있기 때문이다. 사용한 식물성 흡착제로는 banana pith[3], palm-fruit bunch[4], orange peel[5], coirpith[6] 그리고 sunflower stalks[7] 등이 있다. 그러나 셀룰로오스성 물질들은 대개 음전하를 띠고 있기 때문에 정전적 결합에 의해 음이온성 염료보다 양이온성 염료를 잘 흡착하는 것으로 나타났다[7]. 그래서 음이온성 염료를 흡착하기 위해서는 키틴과 같은 양이온성 고분자물질이 필요하다.

키틴은 새우, 게 등의 갑각류 껍질에서 분리된 천연 고분자물질로서 여러 종류의 염료를 잘 흡착하는 것으로 알려져 있다[8-11]. 키틴

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sb\_kim@nongae.gsnu.ac.kr

대신 양이온성 합성 고분자수지를 사용할 수 있으나 이들 합성 고분자수지는 값도 비싸고 사용 후 폐기시 썩지 않아 매립이나 소각을 해야 하므로 문제가 많다. 키틴은 생분해성 고분자물질이므로 폐기시 문제가 없고 값도 싸서 경제적으로 매우 유리한 흡착제로 생각된다. 그러나 키틴은 주로 흡착에 의해 염료가 제거되기 때문에 단위 질량당 흡착용량이 비교적 적다. 그래서 키틴을 팽윤시키면 더 효율적으로 염료를 제거할 수 있을 것으로 생각되어 본 연구에서는 키틴을 간단하게 산 처리하여 팽윤시켜 염료 제거율을 증가시키고자 하였다. 본 연구의 목적은 키틴을 산 처리하여 염료 제거율을 향상시키고, pH 변화에 따른 염료 제거율을 고찰하고, 그리고 산 처리된 키틴의 염료 제거율과 처리되지 않은 키틴과 키토산의 염료 제거율을 비교하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

키틴과 키토산은 (주)세화(전남 여수 소재)에서 제조된 것을 사용하였으며, 염료는 Sigma(USA)에서 구입하였다. 본 실험에 사용된 염료는 Acid Blue 25, Direct Red 81과 Mordant Yellow 10으로서 염색성에 따라 분류하면 각각 산성염료, 직접염료 그리고 매염염료이었다. Table 1은 각 염료의 염료명, 색상번호, 화학구조 및 최대 흡광 파장을 나타낸 표이다.

### 2-2. 흡착제

흡착제로 사용된 키틴과 키토산은 Wiely mill로 분쇄하여 2 mm의 체를 통과한 시료를 사용하였고 Table 2에 나타난 조건에 따라 만들어졌다. Microcrystalline chitin(MCC)은 키틴을 80 °C의 5% 염산용액에서 9시간 팽윤시키고 초음파를 조사하여 만든 것으로 제조 후 상태는 아주 끈적끈적한 gel 형태였다[12]. 팽윤시킨 chitin은 MCC와 같은 방법으로 제조되었으나 초음파 조사는 하지 않았다. 외관상 형태는 MCC와는 달리 죽과 같이 되지 않고 입자 하나 하나가 팽윤된 상태에서 원래의 모

양을 유지하고 있었다. Chitin과 chitosan은 별도의 처리 없이 건조된 상태로 사용되었다. MCC나 swelling chitin 같이 산 처리된 시료는 시료에 포함된 산을 제거하기 위해 여과액이 중성이 될 때까지 증류수로 씻었다. 건조 키틴과 키토산을 제외한 시료가 포함하고 있는 수분함량은 팽윤된 시료가 가지고 있는 수분의 시료 바깥에 흐를 수 있는 수분을 여과하여 모두 제거하고 103 °C에서 4시간 건조시킨 후 건조 전후의 무게를 측정하여 계산하였다.

### 2-3. 흡착실험

각 염료에 대해 먼저 염료농도가 500 mg/L되게 용액으로 만든 다음 이 용액의 일부를 취해 100 mL 용기에 50 mL씩 넣었다. 그리고 흡착제를 건조기준으로 계산하여 필요한 양 만큼 넣고 25 °C를 유지하는 회전교반기(150 rpm)에서 24시간 동안 흡착시켰다. 흡착실험 후 염료용액과 흡착제를 분리하기 위하여 15,000 rpm에서 25분간 원심 분리하여 일정량의 상등액을 취했다. 상등액은 UV spectrophotometer(Shimadzu UV-160A)를 사용하여 각 염료의 최대 흡광파장에서 흡광도를 분석하였다. 각 염료용액의 pH는 흡착제를 넣기 전 0.1N 염산과 NaOH용액을 사용하여 조절하였다.

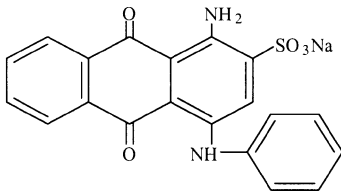
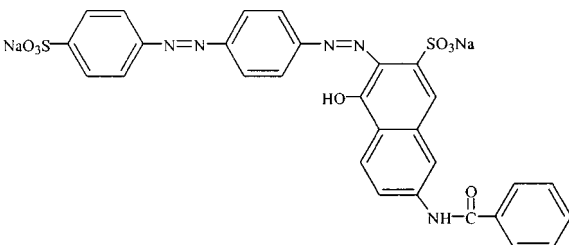
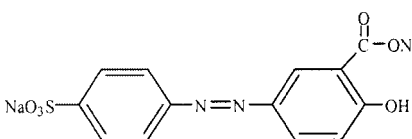
### 2-4. 염료분석방법

염료농도는 최대 흡광파장에서 측정된 표준 농도용액의 흡광도로부터 미리 검량선을 작성하여 결정하였다. Acid Blue 25와 Direct Red 81의 경우 50 mg/L이하에서 검량선이 직선으로 나타났으나, Mordant Yellow 10의 경우는 직선으로 되지 않아 30 mg/L이하의 농도에서 표준 검량선을 작성하였다. 원심 분리된 상등액은 각 염료의 표준 검량선 범위내에 들 수 있도록 적당히 희석하여 농도를 측정하였다. 측정된 염료 농도로부터 제거율을 아래 식으로 계산하였다.

$$\text{제거율}(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

여기서  $C_0$ ,  $C_e$ 는 각각 원액농도와 흡착실험 후의 농도로서 단위는 mg/L이다.

Table 1. Characteristics of dyes used

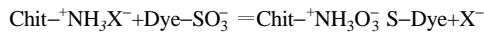
Dye	C. I. No.	Chemical structure	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
Acid Blue 25	62055		600
Direct Red 81	28160		508(397)
Mordant Yellow 10	14010		354

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 흡착제

키틴은 산, 염료, 효소 그리고 금속이온을 잘 흡착하는 성질을 가지고 있다. 키틴의 아미노기가 음이온 화합물과 염을 형성하므로써 음이온 화합물을 흡착할 수 있고 수산기와 아미노기에서 chelation하므로써 금속이온과 결합할 수 있는 것으로 알려져 있다. 키틴과 키토산은 자연계에 존재하는 소수의 양이온성 고분자물질 중의 하나이다[13]. 키토산은 키틴의 아세틸 아민기에서 아세틸기가 제거되고 남은 자유 아민기가 금속이온과 결합하므로 키틴보다 금속이온 제거 능력이 훨씬 우수하다. 키토산이 키틴보다 용도가 많은 것은 반응성이 비교적 큰 자유 아민기가 많기 때문인데, 일반적으로 시판되고 있는 키토산의 탈아세틸화도는 약 60%정도이고 키틴의 탈아세틸화도는 약 10%정도인 것으로 알려져 있다[15]. 그래서 자유 아민기의 수만 고려하면 키토산이 키틴보다 염료 제거능력이 훨씬 클 것으로 예상된다. 그러나 키토산이 키틴보다 2배 이상 비싸다는 점을 고려할 때 키틴의 염료제거능력이 키토산의 염료 제거능력과 비슷하지만 해도 키틴이 훨씬 경제적인 염료 흡착제로 생각할 수 있어 산 처리된 키틴, 처리되지 않은 키틴과 키토산 시료들을 Table 2에 나타낸 바와 같이 준비하였다.

키틴에 의한 염료의 흡착은 주로 아래와 같은 이온교환 기구에 의해 일어난다[17].



그리고 염료 이온의 성질에 따라 반데르발스결합, 수소결합, 소수(hydrophobic)결합에 의해 일어나는 것으로 알려져 있지만 아직도 확실한 흡착기구는 밝혀지지 않고 있다. 예비실험 결과 McKay 등[8]이 보고한 것처럼 키틴은 산성염료를 잘 흡착하지만 염기성 염료에는 별 효과가 없었다. 이것은 키틴이 양이온성 고분자 물질이어서 산성염료의 음이온성 색소와 정전기적인 결합을 하기 때문이다. 그래서 염료는 산성염료인 Acid Blue 25(AB25), 직접염료인 Direct Red 81(DR81) 그리고 매염염료인 Mordant Yellow 10(MY10)을 택하였는데, 이들 염료는 수용액 중에서 모두 음이온 색소를 생성하는 염료이다. 흡착제를 넣기 전 이들 염료의 농도가 500 mg/L되게 만들어 각 용액의 pH를 제어 본 결과 AB25와 DR81은 6이고 MY10은 3으로 모두 약산성 용액이었다.

Fig. 1-3은 염료용액의 pH를 6으로 조정하여 흡착제의 양에 따른 염료의 제거율을 나타낸 그림이다. AB25와 DR81은 초기 염료용액의 pH가 6이므로 pH를 별도 조정할 필요가 없었고 MY10의 경우는 3이므로 NaOH용액으로 pH를 6으로 조정하였다. 산 처리된 키틴은 제조 후 건조시키지 않고 수분에 팽윤된 상태로 사용하였다. 모든 실험에서 같은 양의 흡착제를 사용하기 위해서 건조 기준으로 계산한 값에 해당하는 시료 무게를 제어 염료용액 50 mL에 첨가하였다. 세 염료 모두 흡착제 양의 증가에 따라 제거율도 증가하는 경향을 나타내었다. AB25와 DR81의 경우 사용한 흡착제의 부하량이 0.0002-0.002 g/mL이었으나 MY10의 경우는 0.002 g/mL이하에서는 흡착이 잘 일어나지 않아 흡착제 부하량을 0.002-0.01 g/mL 범위에서 실험하였다. AB25와 MY10의 경우 MCC를 각각 0.002와 0.01 g/mL 첨가하였을 경우 90% 이상의 제거율을 나타내어 산 처리된 키틴의 가능성을 보였다. 세 염료 모두 처리되

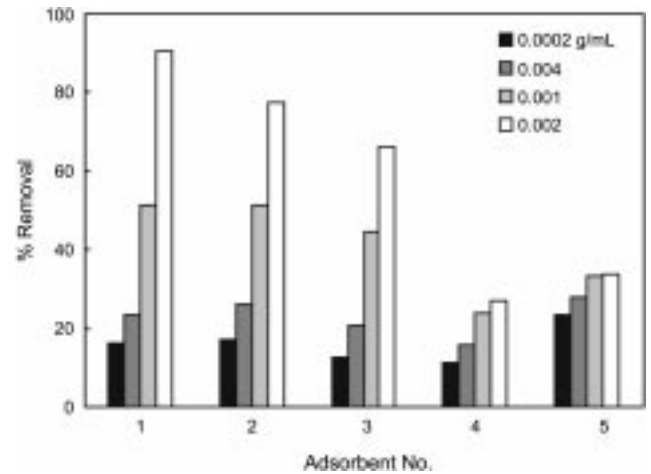


Fig. 1. Effect of adsorbent loading on Acid Blue 25 removal. (dye conc.=500 mg/L, pH of initial dye solution=6)

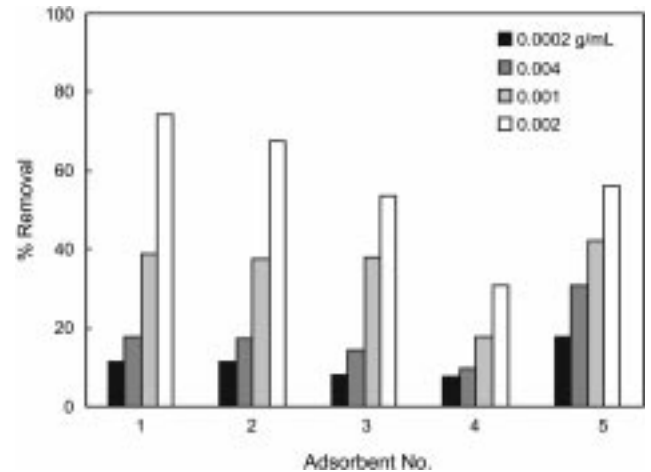


Fig. 2. Effect of adsorbent loading on Direct Red 81 removal. (dye conc.=500 mg/L, pH of initial dye solution=6)

지 않은 키틴을 사용하는 것 보다 산에 팽윤시켜 사용하는 것이 염료 제거에서 확실한 효과가 있는 것으로 나타났다. MCC는 키틴을 염산에 팽윤시켜 초음파를 조사시켰기 때문에 제조된 시료는 죽 같이 끈적끈적한 상태를 유지하고 있어 팽윤 정도가 가장 큰 시료이다. 그리고 swelling chitin #2와 #3은 염산용액에서 각각 9시간과 1시간 팽윤시켰는데 외관상 MCC와 같이 죽과 같은 형태는 아니었지만 9시간 팽윤시킨 시료가 1시간 팽윤시킨 시료보다 입자가 더 작고 솜처럼 부풀은 형태를 유지하고 있었다. 즉 MCC가 가장 팽윤도가 높고 그 다음으로 #2와 #3 순서로 팽윤도가 감소한다고 말할 수 있다. 이와 같은 팽윤도는 Table 3에 표시된 시료가 가지고 있는 수분 함량과 비례한다고 생각할 수 있다. 수분함량은 MCC가 가장 크고 그 다음은 팽윤시간이 9시간, 1시간인 시료 순서이어서 팽윤도와 수분함량의 크기가 비례하는 것을 알 수 있다.

Table 2. Treatment conditions of adsorbents

Adsorbent no.	Adsorbent	Chemical used	Swelling temp. (°C)	Swelling time(hr)	Ultrasound irradiation
1	Microcrystalline chitin	5% HCl	80	9	○
2	9 hour swelling chitin	5% HCl	80	9	×
3	1 hour swelling chitin	5% HCl	80	1	×
4	Chitin	×	×	×	×
5	Chitosan	×	×	×	×

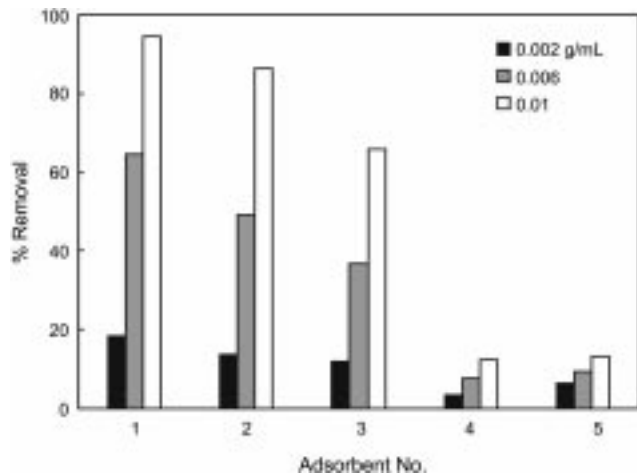


Fig. 3. Effect of adsorbent loading on Mordant Yellow 10 removal.  
(dye conc.=500 mg/L, pH of initial dye solution=6)

Table 3. Moisture contents of adsorbents

Adsorbent no.	1	2	3	4	5
Moisture content(%)	86.0	73.4	69.3	6.2	10.6

McKay 등[8]은 키틴이 팽윤되면 키틴의 내부구조가 변화되어 분자량이 큰 염료가 더 깊이 침투 할 수 있다고 하였다.

Fig. 1과 2에서 산에 의해 팽윤된 시료(#1-3)의 염료 제거율을 살펴보면 AB25와 DR81의 경우는 흡착제 부하량을 0.0002-0.001 g/mL를 사용하면 흡착제에 따른 제거율의 차이가 별로 없었지만 0.002 g/mL를 사용하면 팽윤된 정도에 따라 확실한 제거율의 차이를 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 흡착제 양이 적으면 흡착장소에 비해 염료 양이 상대적으로 많아 흡착제내 흡착 가능한 장소가 염료에 의해 포화되기 때문이라고 생각할 수 있다. 그리고 흡착제를 0.0004 g/mL이하로 사용하는 경우 팽윤도에 따른 염료 제거율이 일부 일관성이 없는 것은 수분이 거의 70%이상 포함된 시료를 건조기준으로 계산하여 0.0004 g/mL이하의 작은 양을 첨가하는 것이 쉽지 않기 때문에 생기는 현상이라고 생각된다.

MY10은 0.002 g/mL이하에서는 흡착이 잘 일어나지 않아 0.002, 0.006과 0.01 g/mL를 사용했는데 Fig. 3에서 보이는 바와 같이 세 경우 모두 팽윤도가 증가함에 따라 제거율이 크게 증가하는 것을 알 수 있다.

키틴산의 경우는 키틴보다는 제거율이 약간 높았지만 산 처리된 키틴에 비해서는 제거율이 상당히 낮아 pH가 중성근처인 염료용액에서는 염료 제거효과가 크지 않음을 알 수 있었다. MY10의 경우는 다른 두 염료의 경우와는 달리 키틴산의 염료 제거율이 산 처리된 키틴에 비해 특히 낮았다.

### 3-2. 염료용액의 pH

염료용액의 pH는 염료의 흡착속도에 영향을 미치는 중요한 인자중의 하나이다. Fig. 4-6은 초기 염료용액의 pH가 3과 6일 때 염료 제거효과를 비교한 그림이다. 모든 시료에 대해서 염료 제거율이 염료 초기용액의 pH가 3인 경우가 6인 경우에 비해서 높았다. pH가 3에서는 AB25의 경우(Fig. 4) 모든 시료에 대해서 90%가 넘는 제거율을 나타냈다. 특히 키틴(#4)과 키틴산(#5)의 경우는 염료 초기용액이 pH 6인 경우에 비해 3배 이상 제거율이 높았다. DR81의 경우(Fig. 5) 키틴산만이 제거율이 90%가 넘었으나 전반적으로 AB25의 경우보다 pH 변화가 제거율에 미치는 영향이 작은 것으로 나타났다. MY10의 경우(Fig. 6)는 염료용액의 pH를 3으로 낮추었을 때 키틴산을 사용한

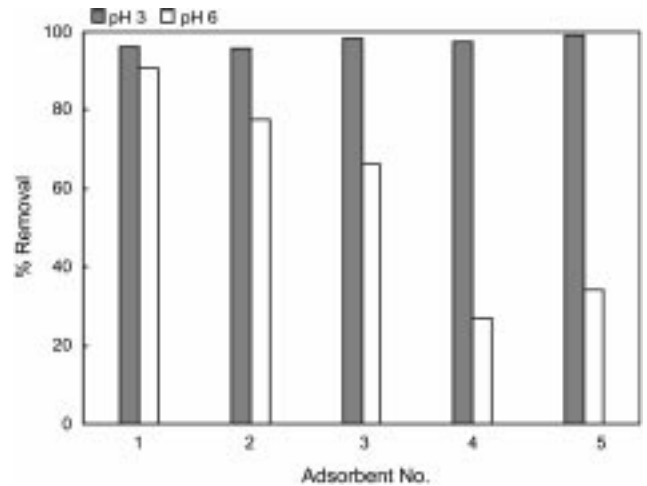


Fig. 4. Effect of pH of initial dye solution on Acid Blue 25 removal.  
(adsorbent loading=0.002 g/mL)

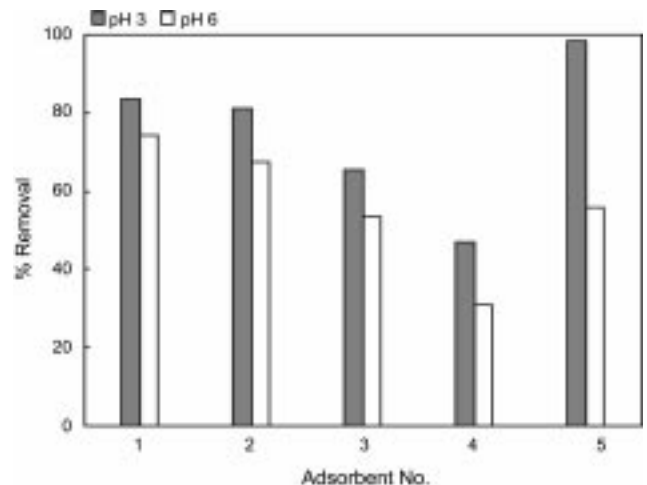


Fig. 5. Effect of pH of initial dye solution on Direct Red 81 removal.  
(adsorbent loading=0.002 g/mL)

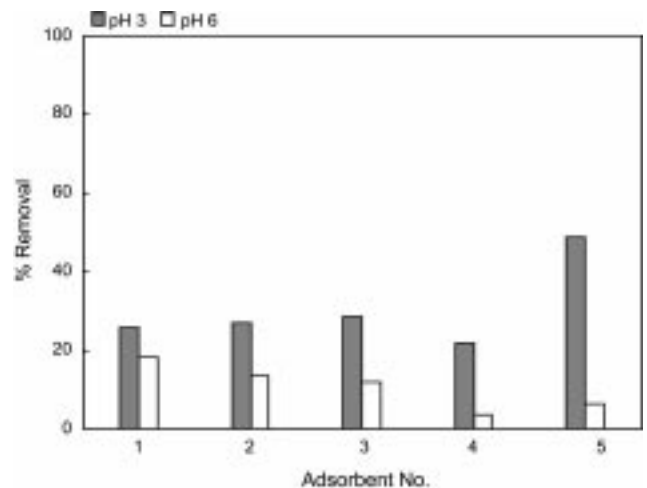


Fig. 6. Effect of pH of initial dye solution on Mordant Yellow 10 removal.  
(adsorbent loading=0.002 g/mL)

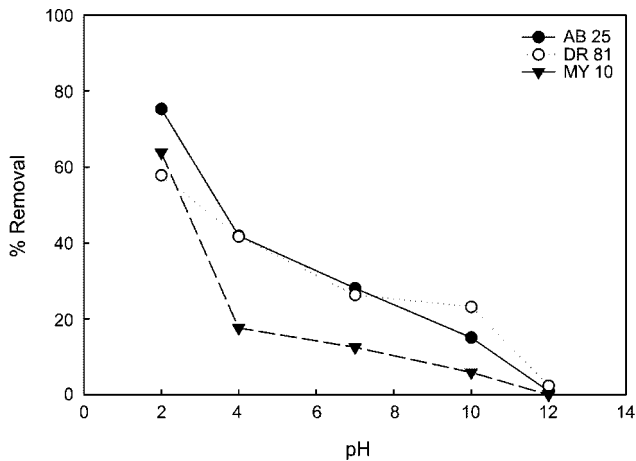


Fig. 7. Effect of pH on removal of dyes by MCC.

(adsorbent loading : AB 25 and DR 81=0.001 g/mL, MY 10=0.002 g/mL)

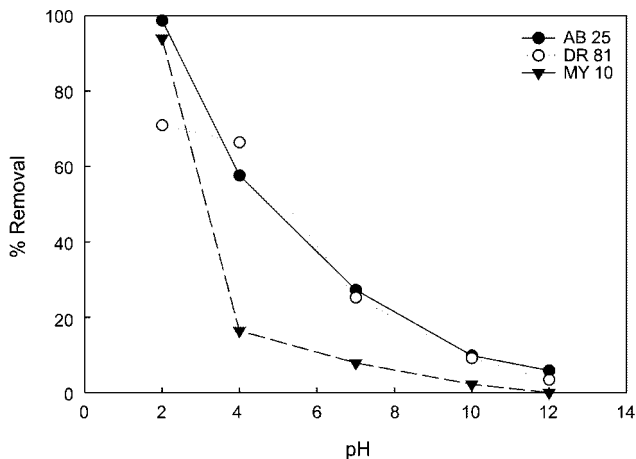


Fig. 8. Effect of pH on removal of dyes by chitosan.

(adsorbent loading : AB25 and DR 81=0.001 g/mL, MY 10=0.002 g/mL)

경우가 제거율이 가장 높았다. MY10을 사용했을 때 모든 시료에 대해 전반적으로 낮은 제거율을 보인 것은 흡착제 양을 적게 사용했기 때문이고 여기서 자료를 제시하지는 않았지만 흡착제 양을 증가시키면 제거율을 높일 수 있었다.

각 염료에 대해 pH에 따른 염료 제거율을 좀 더 자세하게 살펴보기 위하여 Fig. 7에 나타난 것처럼 MCC를 흡착제로 사용하여 pH 2-12 범위에서 실험하였다. 앞서 설명한 것처럼 산성용액에서 염료 제거율이 높았고 염기성용액에서 낮아져 pH 12에서는 사용된 세 염료가 거의 제거되지 않음을 알 수 있었다. 이와 비슷한 현상이 흡착제로 banana pith[3]나 orange peel[5]을 사용했을 때 관찰되었다. 그러나 키틴과는 달리 이들 경우는 pH에 따라 완만하게 변화했고 pH 11 또는 12에서도 어느 정도 흡착이 일어났다. 즉 banana pith를 사용하여 Direct Red를 제거하는 경우 pH 3에서 80%로 제거율이 최대였고 pH 4-10 범위에서는 65%로 거의 일정하고 pH 11에서는 55%로 pH에 따른 변화가 크지 않았다. Orange peel을 사용하여 Congo red 등과 같은 염료를 제거하는 경우도 비슷한 경향을 보였다. 그러나 이들 연구에서 사용된 염료의 초기농도가 Direct Red의 경우 10 mg/L이고 Congo Red의 경우는 60 mg/L으로 본 연구에 사용된 500 mg/L에 비하면 매우 낮은 농도이어서 pH에 따른 영향을 직접적으로 비교하기는 곤란하다고 생각한다.

키틴의 염료 제거율이 pH에 따라 특히 산성용액에서 민감하게 변하

는 것은 키틴의 아미노기가 산성용액에서 양성자화되어 키틴이 양전하를 띠기 때문이다. 특히 키토산의 경우는 pH 3이하에서는 키토산을 구성하는 단위분자 전체가 양성자화되어 용해되는 것으로 알려져 있다 [14]. 그래서 키틴이나 키토산이 pH가 낮은 용액에서 양전하를 띠어 음전하를 띤 염료와 정전기적인 인력에 의해 결합하는 것으로 생각할 수 있다.

## 4. 결 론

난분해성 물질인 염료를 제거하기 위하여 키틴을 산 처리시킨 시료를 염료 흡착에 사용하였고, 이 결과를 산 처리하지 않은 키틴과 키토산의 결과와 비교하였다. 본 실험에서 얻은 결과는 다음과 같다.

(1) 염료 용액의 pH가 중성 근처(pH=6)에서는 산 처리된 키틴의 염료 제거율이 산처리하지 않은 키틴이나 키토산보다 월등한 염료 제거 효과를 나타내었다. 이것은 산 처리하여 키틴이 팽윤되면 키틴 내부구조가 변화되어 분자량이 큰 염료의 침투가 훨씬 용이하기 때문으로 생각된다.

(2) 산 처리 유무와 관계없이 모든 흡착제의 염료 제거율은 염료 용액의 pH에 아주 민감하였다. pH가 낮을수록 염료 제거율이 높았는데 특히 키토산의 경우가 높았다. 이것은 키틴이나 키토산 모두 산성용액에서 양성자화되어 양전하를 띠기 때문인데 키토산의 경우는 pH가 3이하에서는 단위 분자 전체가 양성자화하기 때문이라고 생각된다.

(3) 산성용액에서만 염료 제거 효과를 발휘하는 키토산과는 달리 산 처리된 키틴은 중성 근처에서도 탁월한 염료 제거 효과를 나타내었다. 특히 MCC와 같이 고도로 팽윤된 키틴의 염료 제거 효과가 높았다.

## 참고문헌

1. Lee, J. K.: MS Thesis, Keimyung Univ., Daegu, Korea(1991).
2. Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D. and Marchant, R.: *Bioresour. Technol.*, **58**, 217(1996).
3. Namasivayam, C., Prabha, D. and Kumutha, M.: *Bioresour. Technol.*, **64**, 77(1998).
4. Nassar, M. M. and Magdy, Y. H.: *Chem. Eng. J.*, **66**, 223(1997).
5. Namasivayam, C., Muniasamy, N., Gayatri, K., Rani, M. and Ranganathan, K.: *Bioresour. Technol.*, **57**, 37(1996).
6. Namasivayam, C. and Kadirvelu, K.: *Bioresour. Technol.*, **48**, 79(1994).
7. Sun, G. and Xu, X.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 808(1997).
8. McKay, G., Blair, H. S. and Gardner, J. R.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3043(1982).
9. McKay, G., Blair, H. S. and Gardner, J. R.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4251(1982).
10. McKay, G., Blair, H. S. and Gardner, J. R.: *J. of Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1767(1983).
11. Knorr, D.: *J. of Food Sci.*, **48**, 36(1983).
12. Kim, S. B.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **11**(4), 481(1996).
13. Knorr, D.: *Food Technol.*, **Jan.**, 55(1984).
14. Mathur, N. K. and Narang, C. K.: *J. of Chem. Edu.*, **67**(11), 938(1990).
15. Muzzarelli, R. A. A.: Chitin. In G. O. Aspinall(Ed.), "The Polysaccharides", Academic Press, 417(1977).
16. Roberts, G. A. F.: "Chitin Chemistry", The Macmillan Press Ltd, Hong Kong(1992).