

환경일반-13 계 껍질을 이용한 수중의 납 이온 제거공정의 메커니즘 규명에 관한 연구

신주남* · 김동석

대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공

1. 서 론

물리·화학적 방법에 의한 중금속처리공정의 대안으로 여러 가지 생물체 즉, 박테리아, 곰팡이, 나선균, 조류를 이용하여 중금속 제거하는 방법에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

미생물을 이용한 생물흡착법의 가장 큰 문제점은 중금속 제거 공정이 연속적으로 이루어질 경우에 발생하는 미생물과 용액의 분리문제이다. 분리에 관한 문제를 미생물 고정화에 의해 해결하고자 하는 시도가 많이 이루어지고 있으나, 미생물 고정화에 따른 운영비가 증가하게 되고 탈착에 따른 고정화의 해체 문제가 발생할 수 있어 상당한 어려움이 있는 실정이다. 그러므로 현재까지 생물흡착에 대한 수많은 연구노력에도 불구하고 실용적으로 적용된 예는 그다지 많지 않다. 중금속 처리를 위한 새로운 생물흡착 시스템이 실용화되기 위해서는 기존 중금속 제거 시스템에 비해 경쟁력이 있어야 하고 가능한 기존 처리 기술과 조화를 이룰 수 있어야 할 것으로 판단된다. 이러한 이유로 최근 가격이 싸고 폐기물의 형태로 버려지는 비활성 생물흡착제에 대한 관심이 커지고 있다.

그러므로 본 연구에서는 새로운 생물흡착제로 효능이 뛰어나다고 판단되는 계껍질을 이용하여 수용액 상의 납 이온 제거에 관한 응용가능성을 살펴보았다. 계(*Protunus trituberculatus*) 껍질은 무게 기준으로 보면 대략 CaCO_3 58 %, 키틴 17 %, 단백질 13 %, 수분 10 %, 기타 2 %로 이루어져 있다. 이들 구성성분 중 CaCO_3 는 중금속과 반응하여 침전물을 형성하기 때문에 중금속 폐수 처리에 유용한 것으로 알려져 있다. 또한 키틴과 키토산은 중금속 제거에 뛰어난 생물흡착제로 알려져 있는데, 키틴은 균류, 곤충, 바다가재류, 작은 식용 새우에서 얻을 수 있지만 상업적인 키틴은 게 외골격에서 얻을 수 있다. 본 연구의 목적은 계 껍질을 이용한 납 이온 제거공정에서 통상적으로 중금속 제거 공정에서 가장 중요하게 인식되고 있는 pH의 영향을 고찰하여, 납 이온의 제거 메커니즘을 규명하기 위한 기초자료를 제공하는 데 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

계 껍질은 동해에서 다량으로 포획되는 홍게(*Chinocetes opilio*)를 식품가공 처리하여 발생하는 부산물로서, 단순히 삶는 공정만을 거친 후 홍게의 다리만을 선별하여 상온에서 건조시키고, 20~40 mesh (421~841 μm)의 입자 크기로 분쇄하여 상온에서 보관하였다.

게 껍질의 비표면적과 평균공극직경은 각각 $13.35 \text{ m}^2/\text{g}$ 과 368.58 \AA 이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준으로 단백질(29.19 %), 재(40.60 %), 지질(1.35 %), 키틴(26.65 %), 기타(2.21 %) 이었다.

2.2. 실험방법

납 이온 제거실험은 150 rpm의 진탕 배양기 내에서 회분식으로 하였으며, 온도는 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. 실험에 사용된 납 이온 용액은 질산염 형태($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)로서 1 mM의 모액을 미리 제조한 다음 희석하여 사용하였다. 농도별로 준비된 각각의 300 ml 삼각플라스크에 납 이온 용액 250 ml와 게 껍질 0.25 g을 넣고 진탕 배양기에서 반응시켰다. 초기 pH는 미량의 NaOH와 HNO_3 로 조절하였으나, 반응이 시작되고 난 후 인위적으로 pH를 조정하지는 않았다. 일정한 시간 간격으로 1.8 ml의 시료를 채취하여 10 분 동안 원심분리($7,200 \times g$)시킨 다음 상등수만을 채취해 희석하여 각각의 납 이온 농도를 측정하였다. 수중의 납 이온 농도의 측정은 원자흡광분광광도계(Perkin Elmer 3300)를 이용하여 이루어졌다. 모든 실험은 2회 또는 3회 반복하였으며, 이들의 평균치를 실험결과에 나타내었다.

2.3 TEM 분석

게 껍질 내부에 축적되는 납 이온 또는 축적현상을 관찰하기 위하여 TEM(Hitachi H-600)을 사용하였다. 중금속이 축적된 게 껍질을 원심분리기로 회수하여 초순수 증류수로 3회 정도 세척한 후, 2.5 % glutaraldehyde로 실온에서 2시간에 걸쳐 전고정시킨 다음, 1.0 % osmium tetroxide로 24시간 고정시켰다. 이 때 사용한 모든 시약의 희석은 0.1 M 인산완충용액(pH 7)으로 하였으며 동일한 완충용액으로 세척하였다. 게 껍질을 연속적으로 60, 70, 80, 90 및 100 %의 ethanol으로 탈수시키고 propylene oxide로 조직을 치환시킨 다음 Epon 812에 포매(embedding)하여 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 건조기에서 24시간 중합시키고, ultramicrotome(Ultracut, Reicher-Jung)을 이용하여 $0.35 \mu\text{m}$ 의 크기로 잘라, 탄소 피복된 200 mesh 니켈 또는 구리 격자(grid)에 고정시켜 75 kV에서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH의 영향

게 껍질내 CaCO_3 의 용해는 수용액상의 초기 pH에 많은 영향을 받으므로, pH 2에서부터 7까지의 초기 pH 변화에 따른 납 이온 제거량의 변화를 관찰하였다(Fig. 1).

초기 pH 2일 때 최대 납 이온 제거량은 0.09 mmol/g 이었고 납 이온의 제거 효율은 18 %로 나타났다. 초기 pH를 증가시킴에 따라 최대 납 이온 제거량과 제거 효율은 증가하였으며, 초기 pH 7에서는 각각 0.49 mmol/g 과 98 %로 나타났다.

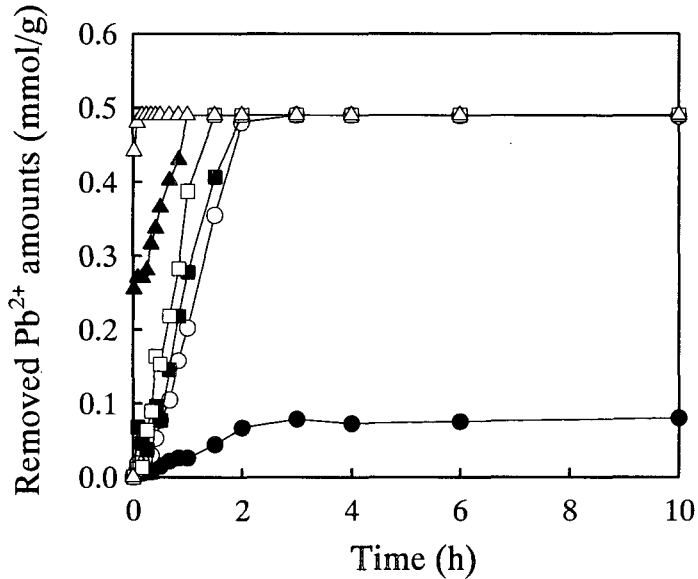


Fig. 1. Typical time courses of Pb^{2+} removal under various initial pH values: (●), pH 2; (○), pH 3; (■), pH 4; (□), pH 5; (▲), pH 6; (△), pH 7. Initial Pb^{2+} concentration and temperature was 0.5 mmol/l and 30 °C, respectively.

3.2 이온교환

납 이온제거에 있어 이온교환의 영향을 고찰하기 위하여, 초기 pH 5인 상태에서 납 이온이 함유되어 있는 수용액과 납 이온이 함유되어 있지 않은 수용액에 일정량의 게 껍질 (0.25 g)을 투입하여 게 껍질로부터 유출되는 전형적인 금속 이온들(K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})의 농도를 측정해 보았다(Fig. 2).

칼슘 이온(Fig. 2(a))의 경우, 유출되는 칼슘 이온의 농도는 0.01~0.02 mmol/l로 시간에 따라 거의 일정하고 매우 낮은 값을 유지하였다. 평형상태에서 유출되는 마그네슘 이온의 양이 나트륨 이온의 양보다 다소 크게 나타났지만, 유출되는 나트륨 이온과 마그네슘 이온의 농도는 0.14~0.20 mmol/l 범위 내에 있었다(Fig. 2(b)(c)). 그러나 유출되는 나트륨과 마그네슘 이온의 경우에서, 두 금속 이온 모두 납 이온이 함유되어 있지 않은 수용액 보다는 납 이온이 함유되어 있는 수용액에서 보다 높은 유출량을 보였다. 칼슘 이온의 경우, 납 이온이 함유되어 있는 수용액이나 납 이온이 함유되어 있지 않은 수용액 모두에서 다른 금속이온의 유출량보다 높게 나타났다. 납 이온이 함유된 수용액에서 유출된 칼슘 이온의 농도(0.7 mmol/l)는 납 이온이 함유되지 않은 수용액의 경우(0.5 mmol/l)보다 매우 높게 나타났다.

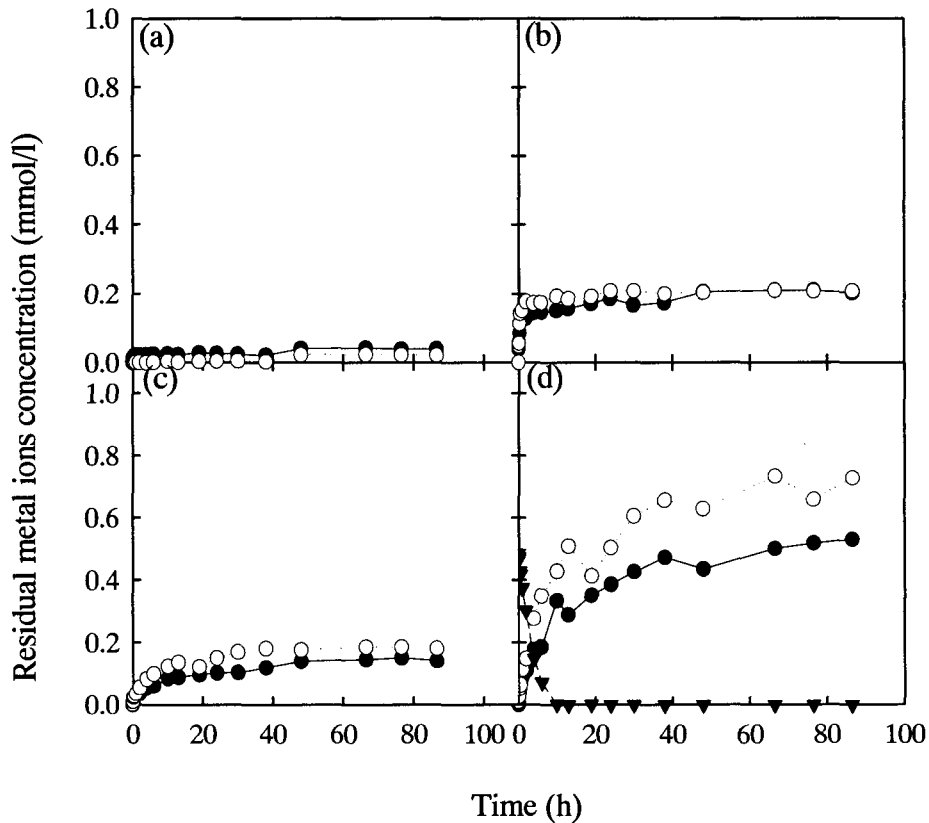


Fig. 2. Typical time courses of residual (a) K^+ , (b) Na^+ , (c) Mg^{2+} and (d) Ca^{2+} and Pb^{2+} in Pb^{2+} solution (●) and Pb^{2+} -free solution (○) under initial Pb^{2+} concentration of 0.5 mmol/l when the initial pH and temperature was 5 and 30 °C, respectively.

3.3 알카리도 변화

납 이온이 함유되어 있는 용액의 pH 증가는 납 이온이 함유되어 있지 않은 수용액의 pH 증가보다 낮게 나타났었다(Fig. 3). 그러나 금속 이온들의 유출량을 비교한 결과를 보면 납 이온이 함유된 경우가 보다 높게 나타났다(Fig. 2).

납 이온의 제거가 주로 $CaCO_3$ 의 용해에 따른 $PbCO_{3(s)}$, $Pb(CO_3)_2(OH)_{2(s)}$ 의 미세 침전에 의해 제거된다는 결과는 본 연구의 실험결과와 동일하나, 본 연구결과에 따르면 납 이온은 게 껍질 내 $CaCO_{3(s)}$ 의 용해를 가속화시키고, 미세 침전물($PbCO_{3(s)}$, $Pb(CO_3)_2(OH)_{2(s)}$)의 형성은 게 껍질의 표면뿐만 아니라 게 껍질 내부에서도 발생하는 것으로 나타났다.

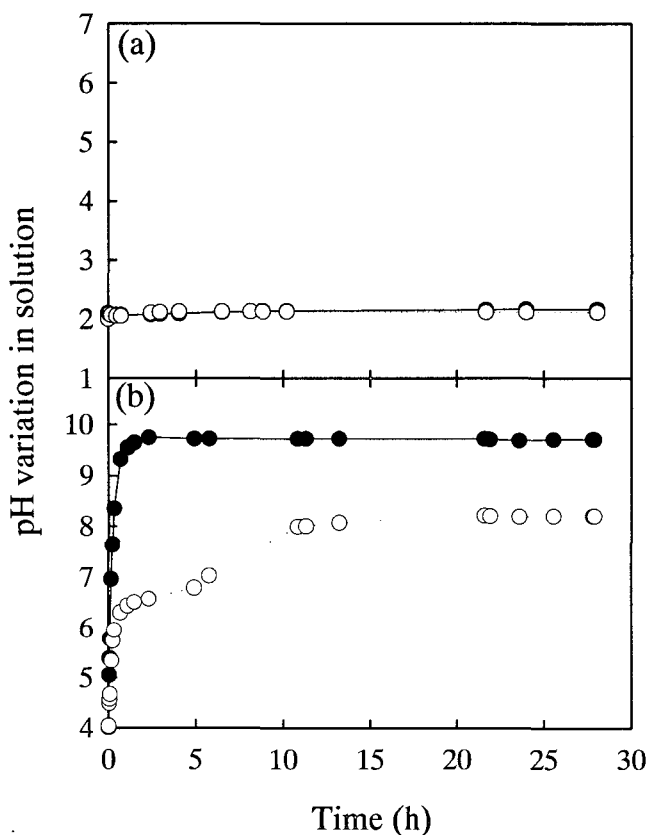


Fig. 3. Typical time courses of pH variation when the initial pH was (a) 2 and (b) 4 in Pb^{2+} solution (●) and Pb^{2+} -free solution (○). Initial Pb^{2+} concentration and temperature was 0.5 mmol/l and 30 °C, respectively.

4. 요약

수용액상에서 게 껍질에 의한 납 이온 제거시 납 이온 메카니즘을 규명하기 위하여 납 이온 제거에 미치는 pH의 영향에 대해 조사하였다. 게 껍질에 의한 납 이온의 제거는 게 껍질 내에 함유되어 있는 $\text{CaCO}_{3(s)}$ 의 용해에 따른 미세침전에 의한 제거가 대부분인 것으로 나타났다. pH가 증가하면 납 이온 제거량도 증가하였고 이온교환에 의해 발생하는 칼슘 이온의 유출은 납 이온 제거를 더욱 증가시키고 게 껍질 내의 CO_3^{2-} 는 납 이온의 침투로 게 껍질 내부에 $\text{PbCO}_{3(s)}$ 형태의 복합체를 형성하는 것으로 판단되었다. 납 이온의 제거는 대부분 게 껍질 내 $\text{CaCO}_{3(s)}$ 의 용해로 인해 발생하는 $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2(s)$ 와 $\text{PbCO}_{3(s)}$ 의 침전으로 이루어졌다. 수용액 중의 납 이온은 게 껍질 내 $\text{CaCO}_{3(s)}$ 의 용해를 가속화시키며 게 껍질 내부에서도 납 이온의 침전물이 발생하는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

- Volesky, B., "Biosorption and biosorbents," *Biosorption of Heavy Metals*, Volesky B.(Ed.), CRC Press, Boston, pp. 3~5(1990).
- Brady, D., Stoll, A. and Duncan, F. R., "Biosorption of heavy metal cations by nonviable yeast biomass," *Environmental Technology*, **15**, 429~428(1994).3.
- Small, T. D., Warren, L.A., Roden, E. E. and Ferris, F. G., "Sorption of strontium by bacteria, Fe(III) oxide, and bacteria-Fe(III) oxide composites," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 4465~4470(1999).
- Suh, J. H., Yun, J. W. and Kim, D. S., "Comparison of Pb²⁺ characteristics between live and dead cells of *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*," *Biotechnol. Lett.*, **20**, 247~251(1998).
- Akthar, N.Md., S.K. Sastry and M.P., 1993, Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass, *Biotechnol. Lett.*, **17**, 551~556.
- Karavaiko, G.I., A.S. Kareva, Z.A. Avakian, V.I. Zakharova and A.A. Korenevsky, 1996, Biosorption of scandium and yttrium from solutions, *Biotechnol. Lett.*, **18**, 1291~1296.