KOREAN J. FOOD & NUTR.
Vol. 11, No. 6, 595~599(1998)

농산 폐기물인 *Allium* 속 뿌리를 이용한 Ni와 Pb 이온 제거

김성조 · 백승화* · 김운성** · 문광현
원광대학교 생명자원과학대학, *충북도립옥천대학 식품공업과, **한국식품위생연구원

Removal of Ni and Pb Ion from Aqueous Solution by the Agricultural Wastes, *Allium* Roots

Seong-Jo Kim, Seung-Hwa Baek*, Un-Sung Kim and Kwang-Hyun Moon**

College of Life Science and Natural Resources, Wonkwang University, Ik-san, Cheonbuk, 570-749, Korea
**Dept. of Food Engineering, Chungbuk Provincial Okchon College, Okchon 373-800, Korea,*
*** Korea Institute of Food Hygiene, Seoul, 156-050, Korea*

Abstract

A batch experiment was conducted to evaluate the removal capacity of welsh onion(*Allium fistulosum* L.), shallot(*Allium ascalonicum* L.), garlic(*Allium sativum* L.) roots as an adsorbent for Ni and Pb in aqueous solution. One gram of the dried *Allium* root powder was reacted in 100ml of solution containing 10mg of each heavy metal and effects of metal concentration, pH, temperature, and size of adsorbent on the removal efficiency were evaluated. The results were as follows : The amount of adsorption of heavy metal ions were higher with the smaller particles size of adsorbent. Garlic root was high adsorption capacity of Pb, especially. The higher concentration of heavy metal solution was, the more amount of adsorption of heavy metals was. The adsorption ratio was differed from a kind of heavy metal. As the temperature increased, the amount of adsorption of Ni and Pb by shallot and welsh onion were decreased. The amount of adsorption of Ni was high under alkali conditions but the amount of adsorption of Pb was high under neutral and acidity condition.

Key words : Ni and Pb removal, welsh onion, shallot, garlic roots.

서 론

식생활에서 부재료로 많이 소비하는 *Allium*속의 대파, 쪽파, 마늘 등은 주로 생산지 또는 판매상에서 다듬질하여 가식부위만이 유통되고 있고 이때 발생되는 뿌리 등이 폐기되고 있는데 뿌리중에는 여러 가지 성분이 함유되어 있어 중금속과 반응하여 화합물을 만들거나 물리적 흡착이 일어날 것으로 보인다.

중금속과 반응할 수 있는 식물체 성분으로는 섬유소[1-3], 비타민[4], 단백질[5-7], 함황 peptide류[8,9], 함황 아미노산[8], phytin[10], phenolic 화합물(BAL, DMSA)[11] 등이 알려져 있다. 특히 마늘[12-15], 양파[16-18], 부추[19,20] 등과 같은 *Allium*속 가식부위에 함유된 위의 성분들이 중금속과 반응할 수 있는 것으로 보고되었고[21-23], 임산물 자원의 활용을 위한 연구로 김과 백[24,25]이 수피를 이용하여 폐수중 Cd, Cu, Ni, Fe의 제거 가능성을 보고한 바 있어, 농산폐기물을 이용하여 자연환경에 노출되는 중금속을 배출원으로부터 줄이려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 저자 등[26]은 *Allium*속인 대파, 쪽파, 마늘의 뿌리 가루가 수용액중 중금속 Cd, Zn, 및 Cu 이온의 제거 효과를 구명한 바 있으며, 본 연구는 Pb 및 Ni 이온이 함유된 수용액 중 분쇄된 뿌리 입자크기, Pb 및 Ni 이온농도, 반응온도, pH 변화에 따른 이들 2종의 이온 제거력을 조사하여 보고한 결과이다.

Corresponding author : Seung-Hwa Baek

재료 및 방법

1. 시료 및 시약의 조제

*Allium*속의 대파뿌리(*Allium fistulosum* L.), 쪽파뿌리(*Allium ascalonicum* L.), 마늘뿌리(*Allium sativum* L.)를 열풍건조기(50℃±1)로 건조 후 분쇄기를 이용하여 0.84, 0.42, 0.21mm로 분쇄하여 사용하였다. 중금속 용액은 $Ni(NO_1)_2 \cdot 6H_2O$, $Pb(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$의 특급시약(Wako Pure Co. 일본)을 각각 10,000ppm으로 조제하여 실험시 희석하여 사용하였다. 수소이온농도 조절에는 HCl, NaOH와 Tris(hydroxymethyl)aminomethane을 사용하였다.

2. 입자크기, 농도, 온도, pH별 흡착

입자 크기에 따른 흡착실험은 0.84, 0.42, 0.21mm로 분쇄한 대파뿌리, 쪽파뿌리, 마늘뿌리 시료, 그 외의 모든 실험은 0.42mm로 분쇄한 시료를 이용하였고, 농도별 흡착실험은 25, 50, 100ppm용액, 온도별 흡착실험은 20, 30, 50℃, pH별 흡착실험은 5, 7, 9로 조절된 100ppm 용액 100ml에 시료 1g씩을 가하여 온도별 실험을 제외하고는 20℃에서 각각의 조건으로 1시간 동안 흡착 시킨 후 여과(No. 5B)한 액을 원자흡광 광도기 (Varian SpectrAA 300/400)로 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 입자크기에 따른 *Allium*속 뿌리의 중금속 흡착력

입자크기에 따른 대파뿌리, 쪽파뿌리, 마늘뿌리의 중금속 흡착력은 Table 1과 같다.

Pb용액과 반응한 대파, 쪽파, 마늘 뿌리의 입자 크기가 작아질수록 중금속 흡착량이 증가되어 0.21mm에서 가장 많이 흡착되었고, Ni의 경우 뿌리의 입자 크기가 작아질수록 중금속 흡착량의 차이가 미약하나 0.21mm에서 흡착량이 많아졌다. 즉 중금속 종류에 따른 각 뿌리의 최고 흡착량을 보면 대파뿌리 0.21mm에서 Ni 1.850mg/g, 쪽파뿌리 0.21mm에서 Pb를 4.147mg/g을 흡착하여 입자의 크기가 작아짐에 따라 흡착량이 많아졌다. 이와 같은 현상은 입자가 작을수록 표면적이 증가되어 뿌리중의 성분인 섬유소[1-3], vitamin[4], sulfhydryl(-SH) 등과 접촉할 기회가 많아져서 반응을 일으키기 쉽기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 결과는 김과 백[24], 백과 김[25], Henderson[27] 등, Poonawala[28] 등의 수피의 입자가 작을수록 흡착률이 높았다는 결과와 일치한다.

2. 중금속 농도에 따른 뿌리의 중금속 흡착력

중금속 농도에 따른 대파, 쪽파, 마늘뿌리의 중금속 흡착력은 Table 2와 같다.

중금속의 농도가 증가함에 따라 뿌리에 흡착되는 Ni과 Pb의 양은 증가하였으며, 100ppm용액에서 Ni은 대파뿌리에서 6.444mg/g, 마늘의 뿌리에서 4.987mg/g, Pb는 쪽파의 뿌리에서 6.573mg/g으로 가장 많이 흡착되었다. 이러한 결과는 중금속 농도 증가에 따라 뿌리입자와 중금속간의 반응기회가 많아져 흡착량이 증가되었기 때문으로 생각된다. 그러나 흡착된 중금속 함량을 비교하면 흡착률이 일정치 않다. 이것은 김과 백[24], 백과 김[25], Poonawala[28] 등, Randall[29] 등, Kumar와 Dara[30], Sabadell과 Krack[31]의 보고와 유사하며, 원인은 뿌리의 구성 성분들의 반응특성 때문으로 생각되지만 구체적인 것은 연구가 필요하다.

Table 1. Effect of particle size of *Allium* root powder on adsorption of heavy metals from the aqueous solution (mg/g)

Heavy metals	Particle (mm)	Welsh onion	Shallot	Garlic
Ni	0.84	1.783 ± 0.032[a]	1.467 ± 0.045[b]	1.335 ± 0.024[b]
	0.42	1.892 ± 0.041[b]	1.637 ± 0.025[a]	1.383 ± 0.039[ab]
	0.21	1.850 ± 0.012[ab]	1.689 ± 0.035[a]	1.478 ± 0.035[a]
Pb	0,84	1.927 ± 0.016[c]	1.382 ± 0.013[c]	2.113 ± 0.019[c]
	0.42	2.418 ± 0.024[b]	1.824 ± 0.020[b]	3.289 ± 0.034[b]
	0.21	3.236 ± 0.031[a]	3.588 ± 0.036[a]	4.147 ± 0.042[a]

[a, b, c] : Means with the same lettered superscripts in a column are not significantly different at the 1% level by Duncan's multiple range test.

Table 2. Effect of heavy metal concentration on heavy metal adsorption from the aqueous solution by powder of *Allium* root (mg/g)

Heavy metals	Concentration (ppm)	Welsh onion	Shallot	Garlic
Ni	25	0.546 ± 0.069^{c}	0.760 ± 0.073^{b}	0.844 ± 0.143^{c}
	50	1.842 ± 0.054^{b}	1.598 ± 0.116^{b}	1.399 ± 0.072^{b}
	100	6.444 ± 0.281^{a}	4.987 ± 0.568^{a}	4.987 ± 0.013^{a}
Pb	25	1.289 ± 0.329^{c}	0.776 ± 0.732^{c}	1.440 ± 0.684^{b}
	50	3.252 ± 0.491^{b}	2.266 ± 0.167^{b}	3.183 ± 0.821^{b}
	100	5.795 ± 0.173^{a}	6.573 ± 0.139^{a}	6.996 ± 0.896^{a}

$^{a, b, c}$: Means with the same lettered superscripts in a column are not significantly different above 5% level by Duncan's multiple range test.

Table 3. Effect of temperatures on adsorption of heavy metals from the aqueous solution by powder of *Allium* root (mg/g)

Heavy metals	Temprature (℃)	Welsh onion	Shallot	Garlic
Ni	20	7.677 ± 0.281^{a}	4.987 ± 0.568^{b}	4.987 ± 0.013^{b}
	30	6.810 ± 0.478^{a}	6.632 ± 0.299^{ab}	5.007 ± 0.114^{b}
	50	5.741 ± 0.195^{b}	7.654 ± 0.764^{a}	5.475 ± 0.308^{a}
Pb	20	5.795 ± 0.173^{b}	6.573 ± 0.139^{a}	6.996 ± 0.896^{ns}
	30	5.962 ± 0.433^{b}	5.911 ± 0.418^{ab}	6.978 ± 0.900^{ns}
	50	7.200 ± 0.063^{a}	5.480 ± 0.267^{b}	7.919 ± 0.369^{ns}

$^{a, b, c}$: Means with the same lettered superscripts in a column are not significantly different above 5% level by Duncan's multiple range test.

Table 4. Effect of pH on adsorption of heavy metals from the aqueous solution by powder of Allium root (mg/g)

Heavy metals	pH	Welsh onion	Shallot	Garlic
Ni	5	3.481 ± 0.052^{b}	3.769 ± 0.151^{b}	3.619 ± 0.067^{b}
	7	3.621 ± 0.027^{b}	3.917 ± 0.152^{b}	3.784 ± 0.067^{b}
	9	6.035 ± 0.237^{a}	8.097 ± 0.207^{a}	4.873 ± 0.142^{a}
Pb	5	5.293 ± 0.308^{ns}	2.645 ± 0.601^{ns}	5.269 ± 0.680^{ns}
	7	4.163 ± 0.822^{ns}	2.703 ± 0.490^{ns}	5.568 ± 0.607^{ns}
	9	4.012 ± 0.975^{ns}	2.494 ± 0.328^{ns}	4.510 ± 0.261^{ns}

$^{a, b, c}$: Means with the same lettered superscripts in a column are not significantly different above 5% level by Duncan's multiple range test.

3. 온도에 따른 뿌리의 중금속 흡착력

반응 온도를 달리한 100ppm 용액의 뿌리입자와 반응시 흡착된 중금속량은 Table 3과 같다.

반응온도에 따른 중금속 종류별 최고 흡착량을 보면 20℃에서 Ni은 대파뿌리에서 7.677mg/g, 50℃에서 Pb는 마늘뿌리에서 7.919mg/g이었다. 전반적으로 온도상승에 따라 중금속 흡착량이 증가하였으나 Ni은 대파뿌리, Pb는 쪽파뿌리에서 온도 상승이 흡착량 증가에 거의 영향을 미치지 못하고 오히려 감소하므로, 중금속 특성이 흡착량의 양적변화에 더 크게 영향을 미치는 것으로 생각되었다.

4. pH에 따른 뿌리의 중금속 흡착력

대파, 쪽파, 마늘의 뿌리에 pH 5, 7, 9로 조절한 중금속 100ppm 용액을 흡착시켜 중금속량을 조사한 결과는 Table 4와 같다.

용액의 pH가 중금속 흡착에 미친 영향을 보면 산

성인 pH 5에서 비교적 높은 흡착량을 보인 Ni은 모두 쪽파뿌리에서 높았으나, Pb는 대파뿌리에서 높았고, pH 7에서 Ni는 쪽파뿌리에서 높았으나 Pb는 마늘뿌리에서 높았다. 알칼리인 pH 9에서 Ni는 4.873~8.097mg /g으로 쪽파뿌리가 가장 높은 흡착량을 나타냈다. 이러한 결과로 대파는 산성조건에서 Pb를, 쪽파는 알칼리조건에서 Ni를, 마늘은 중성용액에서 Pb가 가장 많이 흡착되었다. 원인은 pH에 따라 뿌리에 함유된 성분이 중금속과 반응하기 쉬운 상태로 변화되기 때문으로 분석된다. 일반적으로 중금속은 약산성, 중성, 알칼리성에서 흡착력이 높으나 강산성에서 잘 흡착되지 않는 이유는 중금속 용액 중에 H^+ 이온이 포화상태이므로 화합물의 수산기에서 H^+ 이온이 수용액으로 유리되지 않기 때문이다[29,30], 알칼리에서 흡착률이 높은 이유는 Randall[21] 등과 Davis[17]와 Leckil가 수산화물 및 metal-organic complex를 형성한다고 한 결과와 일치하는 결과다. 따라서 폐수처리에 이용시 폐수에 함유된 중금속의 종류 및 pH에 따라 이들 뿌리를 선정하여 이용하는 것이 바람직할 것으로 보인다.

요 약

농산물의 갈무리시 발생되는 건조한 마늘, 쪽파 및 대파 뿌리 분말을 흡착제로 이용하여 수용액 중 이온상태로 존재하는 Ni과 Pb의 흡착력을 시료의 입자별, 중금속의 농도별, 용액의 온도별, pH별로 분석하였다.

중금속 이온들은 흡착제의 입자크기가 작을수록 흡착률이 높았고, 그중 마늘뿌리가 Pb에 대해 높은 흡착력을 나타냈다. 수용액중 중금속 농도가 높을수록 중금속들이 흡착되는 양이 증가하였고, 흡착률은 흡착제와 중금속의 종류에 따라 차이가 있었다. 온도의 증가는 쪽파와 대파에서 Ni과 Pb가 감소되었다. 알칼리 조건에서 비교적 흡착이 잘 되는 중금속은 Ni이며, 중성과 산성조건에서는 Pb의 흡착량이 높았다.

참고문헌

1 Rose, H. E. and Quarterman, J. : Dietary fiber and heavy metal retention in the rat, *Environmetal Research*, 42, 166~175(1987).
2. 김운성, 이철호, 김성조, 이주돈, 문광현, 백승화 : 알로에 첨가식이가 흰쥐의 카드뮴 독성에 미치는 영향, *한국식품과학회지*, 27, 555~563 (1995).
3. 김은경 : 식이내 섬유소와 Zn 첨가 수준이 흰쥐의 체내 Zn 대사에 미치는 영향, 중앙대학교 대학원 가정학과 석사학위논문(1988).
4. Fox MRS : Effects of vitamin C and Fe, Cd metabolism, *Ann. Acad Sci.*, 355~249(1980).
5. 이혜영, 김미경 : 식이내 cadmium과 단백질 수준이 흰쥐의 체내 단백질 대사및 cadmium 중독에 미치는 영향. *한국영양학회지*, 21, 410~420(1988).
6. Nathanie, W. Revis and Tanya and R. Osborne : Effects of Dietary Protein in Cadmium and Metallithionein Accumulation in the Liver and kidney of Rats. *Environmental Health Persoectives*, 54, 83~91(1984).
7. 권오란 : 식이 단백질과 Calcium 수준이 흰쥐의 cadmium 중독 및 해독에 미치는 영향. 이화여자대학교 대학원 박사학위논문(1992).
8. Rakesh, K. Singhal, Mary, E. Anderson and Allton Meister : A first line of defense against cadmium toxicity. *Department of Biochemistry*, Cornell University Medical College, New York, New York 10021, U.S.A.(1987).
9. Jones, S. G., Holscher, M. A., Basınger, M. A. and Jones, M. M. : Dependence on chelating agent properties of nephrotoxicity and testicular damage in male mice during cadmium decorporation. *Toxicology*, 53, 135~146(1988).
10. Rose, H. E. and Quarterman, J. : Effects of dietary phytic acid on lead and cadmium uptake and depletion in rate. *Environmental Research*, 35, 482~489(1984).
11. 염순택, 송동빈, 차철환 : 백납의 카드뮴 중독시 BAL 및 DMSA와 마늘의 방어효과에 대한 비교연구. *고대의대논문집*, 23, 109~118(1986).
12. 이영옥, 차철환 : 백납의 카드뮴 중독시 마늘, D-penicillamine 및 N-acetyl-DL- penicillamine의 방어효과에 관한 연구. *고대의대논문집*, 23, 43~52(1986).
13. 이태자 : 마늘 첨가식이가 백서의 성장 및 혈액성분에 미치는 영향. 영남대학교 대학원 식품영양학과 석사학위논문(1978).
14. 최윤옥 : 마늘 첨가급식이 흰쥐의 성장 및 체성분 함량에 미치는 영향. 계명대학교 대학원 가정학과 석사학위논문(1981).
15. 이진헌 : Sodium selenite와 마늘이 유기수은 중독에 미치는 영향에 관한 실험적 연구. 서울대학교 보건대학원 보건학과 석사학위논문(1987).
16. Jaramillo, A. and Sonnenfeld, G. : Effect of amorphous and crystalline nickel sulfide on induction of interferons-α/β and γ interleukin-2, *Environmental research*, 48, 275~286(1989).
17. 임현지 : 양파즙(Onion juice)이 성장기 흰 쥐의 납 흡수 억제 및 간 해독작용에 미치는 영향. 조선대학교 대학원 식품영양학과 석사학위논문(1991).
18. 김소희, 서명자 : 수은이 *Lactobacillus bulgaricus*의 젖산 생성과 생육 저해작용에 대한 양파 추출물의 효과. *생화학회지*, 18, 34~40(1987).
19. 안령미 : 부추(*Allium odorum* L.)가 카드뮴독성 흰쥐의

혈청 테스토스테론과 고환에 미치는 영향. *同大論叢* 21, 333-350(1991).
20. 안령미, 김완태, 이 희성 : 카드뮴 독성에 관한 부추(*Allium odorum* L.)의 방어 효과. *한국위생학회지*, 17, 102~114(1991).
21. Lee, Y. H., Suaikh, Z. A. and Tohyama, C. : Urinary metallothionein and tissue metal levels of rats injected with cadmium, mercury, lead, copper or zinc. *Toxicology*, 27, 337~345(1983).
22. Onosaka, S., Kawakami, D., Min, K. S., Oo-Ishi, K. and Tanak, K. : Induced synthesis of metallothionein by ascorbic acid in mouse liver. *Toxicology*. 43, 251~259(1987).
23. Webb, M. and Cain, K. : Functions of methallothionein. *Biochem. Pharmacol.* 31, 137~142(1982).
24. 김경식, 백기현 : 수피에 의한 중금속 흡착효과 - I. 수피를 이용한 폐수중 Fe^{2+}과 Ni^{2+}의 제거 효과. *한국환경농학회지*, 5, 55~60(1986).
25. 백기현, 김경식 : 수피에 의한 중금속 흡착효과(2). -소나무와 신갈나무 수피에 의한 Cu^{2+}와 Cd^{2+}의 흡착효과. *목재공학*, 14, 1~7(1986).
26. 김성조, 이내택, 백승화, 이주돈, 김운성, 남궁승박, 문광현, 강경원 : 농산 폐기물인 *Allium*속 뿌리를 이용한 수용액 중의 Cd, Zn 및 Cu 이온 제거, *원광대생명자원과학연구*, 20, 98~105 (1998).
27. Henderson, R. W., Andrew, D. S and Lightsey, G. R. : Reduction of mercury, copper, nickel, cadmium, and zinc levels in solution by competive adsorption on to peanut hulls, and aged bark. *Bull. Enviren. Contam. Toxicol.*, 17, 355~359(1977).
28. Poonawals, N. A., Lightsey, G. R. and Henderson, R. W. : Removal of heavy metals from wastewater and sludge by adsorption onto solid wastes. Proc. 2nd National. *Cenf. Complete Water Resue, Chicago, May* 48, 241~254(1975).
29. Randall, J. M., Hantala, E. and Waiss Jr, A. A. : Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *For. Prod. J.*, 26, 46~50(1976).
30. Kumar, P. and Dara, S. S. : Utilization of agriculture wastes for decontaminting industrical /domestic wastewaters from toxic metals. *Agric. wastes.*, 4, 213~223(1982).
31. Sabadell J. E. and Krack R. J. : Adsorption of heavy metals from wastewater and sludge on forest residuals and forest produce wastes. *Proc. 2nd National Conf. on Complete Water Reuse, Chicago, May* 4-8, 234~240(1975).
32. Davis, J. A. and Leckie, J. O. : Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Tech.*, 12, 1309~1315(1978).

(1998년 9월 17일 접수)