

수용액상에서 뽕잎의 염소 제거 효과

김동청¹⁾ · 채희정²⁾ · 인만진*

¹⁾순천제일대학 식생활과, ²⁾호서대학교 식품가공학 전공, 청운대학교 식품영양학과

Removal of Chlorine from Aqueous Solutions by Mulberry Leaf Powder

Dong Chung Kim¹⁾, Hee Jeong Chae²⁾ and Man-Jin In*

¹⁾Department of Food Science, Sunchon First College, Sunchon 540-744, Korea

²⁾Department of Food Technology, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

Department of Human Nutrition and Food Science, Chungwoon University, Hongsung 350-701, Korea

ABSTRACT

In this study, a comparative removal of chlorine from aqueous solutions of mulberry leaf powder (MLP) and activated carbon (AC) was investigated. The chlorine removal capacities of MLP and AC were shown as a function of contact time, pH and initial chlorine concentration. Optimum contact time and removal pH value of MLP were determined as 2 hr and pH 10, respectively. Chlorine removal increased with increasing initial chlorine concentration up to 1.3 g/L. Both Langmuir and Freundlich adsorption models were suitable for describing the short-term removal of chlorine by MLP and AC. According to Freundlich adsorption isotherms, the maximum removal capacity of MLP (0.264 mg Cl₂/mg) was nearly two times greater than that of AC (0.156 mg Cl₂/mg). These results suggested that MLP might potentially be used as an alternative to traditional water treatment materials for removal of residual chlorine in drinking water or process wastewater.

Key words : mulberry leaf powder, activated carbon, chlorine, removal, adsorption isotherm

서 론

음용수, 공정수 등에 chlorine의 잔류는 다양한 분야에서 문제가 된다. 수도물의 정수과정에서는 병원성 균의 생육을 억제하고 송수과정에서도 세균의 침입을 방지하기 위하여 chlorine을 사용한다. 제지과정에서 수용성 cellulose 현탁액에서 잔류 lignin을 제거하기 위하여 염소화합물을 사용하며 이러한 염소화합물의 사용은 제지산업에서 중요한 환경적인 문제가 되고 있다. 잔류 염소량이 높은 오염된 물의 염소 제거를 위하여 activated carbon, H₂O₂, NH₃, Na₂S₂O₃, Na₂SO₃, FeSO₄, metallic iron 등을 사용하는 방법이 보고되어 있으며 (Helz and Channing, 1984; Martin and Shackleton, 1990; Özdemir and Tüfekci, 1997), 또한 한외여과(ultrafiltration)나 미세여과(nanofiltration)막을 이용하는 방법 (Rosa and Pinho, 1995), 생물학적으로 activated sludge를 사용하는 방법 (Ellis, et al., 1998), 전기화학적 방법 (Naumczyk, et al., 1996), biosorption (Gloria and Grant, 1994) 등도 보고되었다.

Biosorption은 유기물을 사용하여 수용액상의 오염물질

의 농도를 유기물에 흡착 혹은 흡수시켜 낮추는 방법으로 잔류 염소 뿐만 아니라 중금속을 제거하는 분야에서 유망한 처리 방법이다 (Kratochvil and Volesky, 1998). Biosorption과정에서 수용액상의 흡착되지 않은 성분(C_{eq})과 흡착제에 흡착된 성분(C_r)간에는 평형 관계에 있다. 이러한 평형관계는 Langmuir 혹은 Freundlich 등 흡착으로 나타낼 수 있다 (化學工學協會, 1988). Langmuir 식은 식(1)과 같다.

$$C_r = \frac{Q^0 b C_{eq}}{1 + b C_{eq}} \quad (1)$$

여기서 Q⁰는 높은 C_{eq}에서 흡착제의 표면에 완전히 단일층으로 흡착될 수 있는 최대 흡착량이며, b값은 흡착부위와의 친화도를 나타낸다. 식(1)에서 Q⁰와 b값은 식(1)을 변형하여 얻는 C_{eq}/C_r과 C_{eq}의 직선관계식 (C_{eq}/C_r = 1/bQ⁰ + C_{eq}/Q⁰)의 기울기와 y-절편으로부터 구할 수 있다. 또한 Freundlich의 실험식은 식(2)와 같다.

$$C_r = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

여기서 K_f 는 흡착용량을, n 은 흡착강도를 나타내는 상수이다. 식(2)의 양변에 상용대수를 취하여 직선식($\log C_t = \log K_f + 1/n \log C_{eq}$)으로 변환시키고 기울기와 y-절편으로부터 K_f 와 n 값을 구할 수 있다.

오염물질의 제거에 사용하는 유기물로는 대량 생산이 용이한 미생물 균체와 동, 식물체 뿐만 아니라 저가의 각종 부산물들을 이용할 수 있다(Bailey, *et al.*, 1999). 본 연구에서는 국수, 아이스크림, 빵, 과자 등에 첨가하여 고혈압, 동맥경화, 당뇨 등의 성인병에 효과가 있는 기능성 식품의 제조(Kim, *et al.*, 1998 and Cho, *et al.*, 2000)에 사용되는 뽕잎가루의 chlorine 제거효능을 조사하였다. 뽕잎은 손쉽게 구할 수 있는 유기물로 뽕잎가루의 chlorine 제거효능을 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 정량화하였으며 또한 정수용으로 많이 사용하는 activated carbon과 제거효능을 비교하였다. 이를 바탕으로 뽕잎가루가 오염된 물의 정수과정에서 잔류하는 chlorine의 제거에 사용될 수 있는 가능성을 제시하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용한 뽕잎 가루는 1997년에 수확하여 농업과학기술원 잠사곤충부에서 분말로 한 것으로 혜전대학의 김애정 교수로부터 제공 받아 이용하였다. 염소용액으로는 sodium hypochlorite 용액을, activated carbon은 시약등급의 것을 사용하였다.

2. Chlorine 제거

다양한 농도(0.2~1.6 g Cl_2/L)로 희석한 sodium hypochlorite 용액 50 ml를 뽕잎가루 20 mg이 들어있는 250 ml 삼각 플라스크에 넣고 37°C의 항온진탕조에서 100 rpm으로 3시간 진탕하여 반응시켰다. 반응 후 반응액을 aspirator로 신속하게 여과하여 뽕잎가루를 제거하고 여과액의 잔존 chlorine량을 분석하여 chlorine의 제거율(removal yield; RY)과 뽕잎가루의 단위 무게당 제거량(C_s)을 다음의 (3)과 (4)식에 따라 계산하였다.

$$RY(\%) = \frac{\text{초기 chlorine 농도}(C_0) - \text{잔존 chlorine 농도}(C_{eq})}{\text{초기 chlorine 농도}(C_0)} \times 100 \quad (3)$$

$$C_s(\text{mg/mg solid}) = \frac{\text{초기 chlorine 농도}(C_0) - \text{잔존 chlorine 농도}(C_{eq})}{\text{뽕잎가루의 농도}(C_s)} \quad (4)$$

3. 분석

뽕잎가루에 의하여 제거되지 않고 잔존하는 chlorine량은 chlorine이 산성조건에서 KI용액으로부터 요오드를 유리시키는 특성을 이용하여 분석하였다. 반응액에 초산 5 ml와 KI 1 g을 가하여 혼합한 후 지시약으로 0.5% 전분용액을 1 ml 첨가하고 0.1 N $Na_2S_2O_3$ 표준용액으로 적정하여 잔존 chlorine량을 계산하였다(APHA/AWWA/WEF, 1995).

결과 및 고찰

수용액상에서 뽕잎가루의 chlorine제거 효능을 접촉시간, 초기 pH 그리고 chlorine의 초기 농도에 따라서 제거율(RY)과 제거량(C_s)으로 비교하였다. 또한 흡착으로 불순물의 제거에 많이 사용되는 activated carbon과도 효능을 비교하였다.

1. 접촉시간과 pH의 영향

뽕잎가루가 수용액상의 chlorine과 접촉하여 평형에 도달하는 시간을 측정하고자 37°C에서 접촉시간에 따른 잔존 chlorine량을 측정하여 제거율을 계산한 결과(Fig. 1), 2 hr 이상 경과되어야 수용액의 chlorine과 평형에 도달하였다. 클로렐라를 이용한 biosorption에서 Cd, Cu, Ni, Pb 등의 중금속을 흡착 제거하는 경우 80~120분이 경과하여야 평형에 도달하는 것으로 보고(Pascucci and Kowalak, 1999)되어 있어 본 연구와 큰 차이는 없었다. 향후의 실험에서 뽕잎가루와 chlorine 용액의 접촉시간은 2 hr으로 하는 것이 적당할 것으로 사료된다.

뽕잎가루의 구성 성분들은 수용액상에서 pH에 따라 전

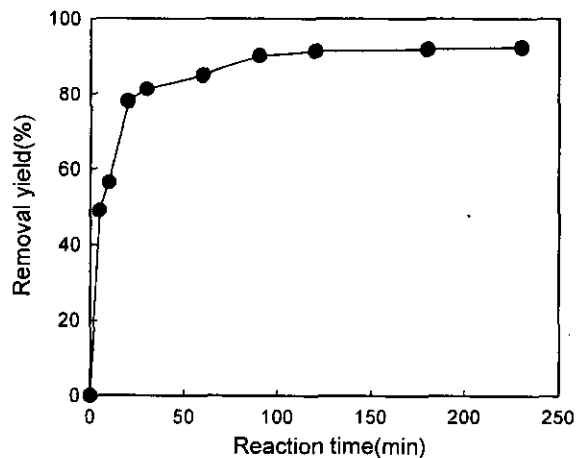


Fig. 1. Time course of chlorine removal by mulberry leaf powder. Chlorine(0.15 g Cl_2/L) 100 ml was mixed with mulberry leaf powder(40 mg) and incubated with shaking(100 rpm) at 37°C.

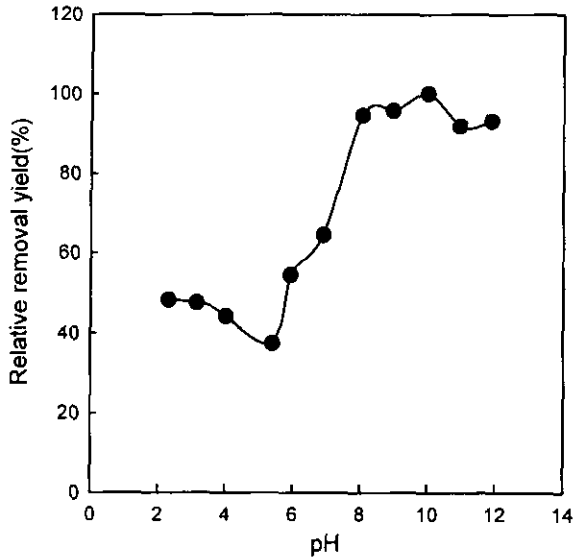


Fig. 2. Effect of initial pH on the removal yield of mulberry leaf powder. Chlorine concentration : 0.3 g Cl₂/L, mulberry leaf powder concentration : 0.2 g/L, shaking rate : 100 rpm, shaking time : 2 hr.

하와 구조가 달라지므로 chlorine 용액의 pH가 chlorine의 제거정도에 영향을 미칠 것으로 예상된다. Chlorine 제거의 최적 pH를 찾기 위하여 0.3 g/L로 chlorine 용액을 제조하고 pH를 2~12로 조정한 후 뽕잎가루를 넣고 반응시킨 다음 여과액의 잔존 chlorine을 분석하여 제거율로 비교하였다(Fig. 2). Chlorine의 제거율은 pH 10에서 최대값을 보였으나 pH 8 이상의 염기성 조건에서는 산성 조건보다 2배 높은 거의 일정한 제거율을 나타냈다. Algae를 이용한 biosorption의 경우 균체의 등전점이 3.0으로 보고 (Crist, et al., 1981)되어 있는 바 등전점 이상의 pH에서는 carboxyl기, phosphate기 등이 해리되어 algae 표면의 net charge는 음전하를 갖게 되므로 구리, 철, 니켈 등의 중금속 양이온을 정전기적으로 흡착하는 것은 매우 효과적일 것이다. 그러나 본 연구에서 chlorine으로 사용한 sodium hypochlorite(NaClO)는 수용액상에서 Na⁺와 OCl⁻로 해리되므로 뽕잎가루가 음이온인 OCl⁻를 제거하는 것으로 정전기적인 방법 이외의 기작으로 OCl⁻를 제거하는 것으로 사료된다. 음이온의 biosorption에 관한 기존의 보고(Aksu and Calik, 1999)에 의하면 클로렐라로 음이온인 iron(III)-cyanide 복합체를 흡착하는 경우 강염기성 조건인 pH 13에서 최대로 흡착되는 것으로 알려져 있어 본 연구도 이와 유사한 경향을 보이고 있다.

2. 초기 chlorine농도의 영향

Chlorine의 초기 농도 0.16~1.3 g/L의 범위에서 뽕잎가루의 고형분 mg당 제거량의 변화를 측정된 결과(Fig. 3),

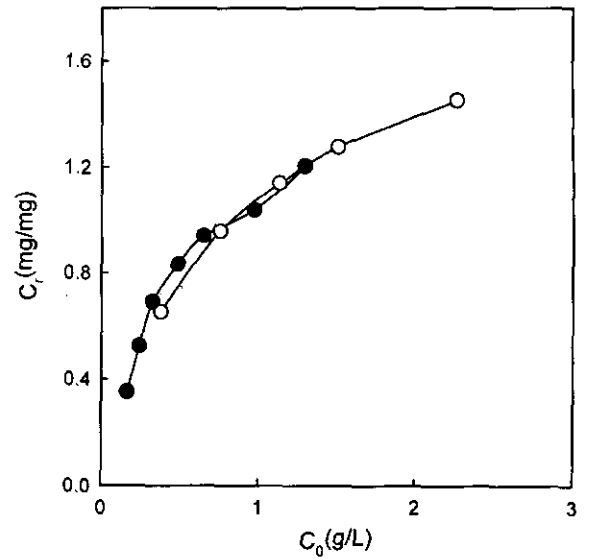


Fig. 3. Equilibrium isotherm for chlorine removal by mulberry leaf powder (●) and activated carbon(○).

뽕잎가루와 activated carbon의 chlorine제거 양상은 매우 유사하여 초기 chlorine의 농도가 증가하면 제거량은 증가하면서 점차 포화되는 경향을 보였다. 초기 chlorine의 농도가 0.16 g/L에서 1.30 g/L로 증가하면 뽕잎가루의 제거량은 0.35 mg/mg-solid에서 1.21 mg/mg-solid까지 증가하였으며, activated carbon의 경우는 초기농도가 0.38 g/L에서 2.27 g/L까지 증가하면 제거량은 0.65 mg/mg-solid에서 1.45 mg/mg-solid로 증가하였다. 또한 제거율은 농도가 높아질수록 낮아지며 초기 chlorine 농도가 유사한 경우의 제거율을 비교하면, 뽕잎가루의 경우는 85.09%(초기농도 0.32 g/L)에서 37.15%(초기농도 1.30 g/L)로 activated carbon의 경우는 68.97%(초기농도 0.38 g/L)에서 40.23%(초기농도 1.13 g/L)로 감소하였다. 초기 chlorine의 농도가 낮으면 뽕잎가루의 제거율이 activated carbon보다 다소 우수하였다.

3. 등온흡착(adsorption isotherm)

등온흡착은 흡착제와 흡착 성분간의 친화도와 흡착제의 최대 흡착량 등을 상수로 표현할 수 있는 방법이다. 여러 가지 흡착식 중에서 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식이 많이 응용되고 있다(Özer, et al., 1999; Low, et al., 2000). 본 연구에서도 뽕잎가루의 chlorine에 대한 제거특성을 정량화하고 activated carbon과 비교하기 위하여 등온 흡착식을 이용하였다. 37°C에서 뽕잎가루와 activated carbon의 chlorine에 대한 Langmuir와 Freundlich 등온 흡착식을 Fig. 4와 Fig. 5에, 또한 선형화한 Langmuir와 Freundlich 등온 흡착식으로부터 Langmuir와 Freundlich 상수를 계산

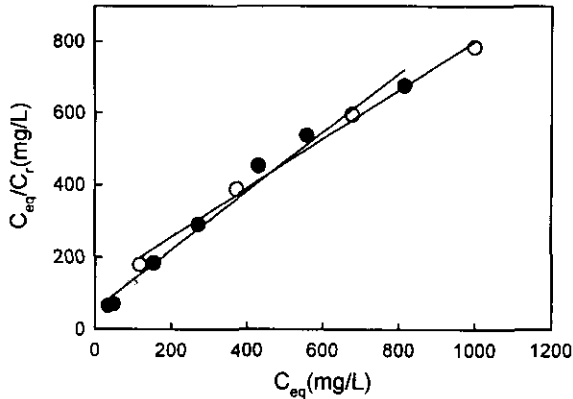


Fig. 4. The Langmuir adsorption isotherms of chlorine by mulberry leaf powder (●) and activated carbon(○) at 37 °C. Initial pH value : 10.0, mulberry leaf powder or activated carbon : 0.4 g/L, shaking rate : 100 rpm.

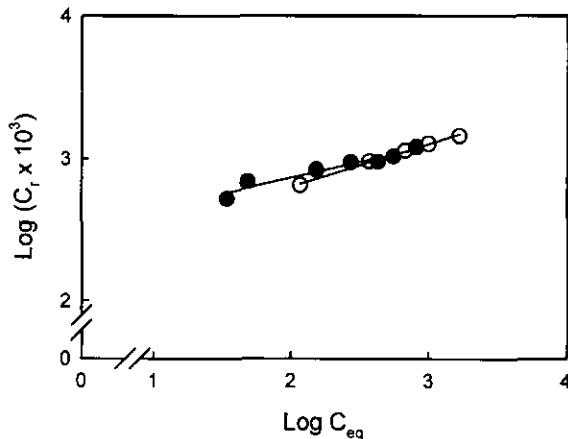


Fig. 5. The Freundlich adsorption isotherms of chlorine by mulberry leaf powder (●) and activated carbon(○) at 37°C. Initial pH value : 10.0, mulberry leaf powder or activated carbon concentration : 0.4 g/L, shaking rate : 100 rpm.

Table 1. A comparison of the Langmuir adsorption constants obtained from Langmuir adsorption isotherms for chlorine

	Mulberry leaf powder	Activated carbon
Q^0 (mg Cl ₂ /mg solid)	1.23	1.47
b	0.0147	0.00575
R ²	0.983	0.995

Table 2. A comparison of the Freundlich adsorption constants obtained from Freundlich adsorption isotherms for chlorine

	Mulberry leaf powder	Activated carbon
K _F	0.264	0.156
n	4.511	3.301
R ²	0.940	0.997

하여 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 먼저 뽕잎가루와 activated carbon에 의하여 제거된 chlorine의 농도와 잔류하는 chlorine의 농도사이에는 매우 높은 회귀상관계수 값을(R²) 보여 뽕잎가루와 activated carbon의 chlorine 제거 특성을 비교함에 있어 Langmuir와 Freundlich 등은 흡착식을 이용하는 것이 적절한 것으로 판단되었다. Langmuir 등은 흡착식[식(1)]에서 Q⁰는 최대 제거량을 나타내는 값으로 뽕잎가루와 activated carbon은 각각 1.23 mg/mg, 1.47 mg/mg의 Q⁰ 값을 갖는 것으로 계산되어 Fig. 3에서 예상한 바와 같이 큰 차이는 없었다. 흡착제와 흡착성분의 친화도를 의미하는 b값은 뽕잎가루가 activated carbon보다 2배 이상으로 chlorine에 높은 친화도를 갖는 것으로 판단된다. Freundlich 등은 흡착식[식(2)]에서 Freundlich 상수(K_F)는 제거능력을 의미하는 값으로 Langmuir 흡착식의 Q⁰와는 상이하게 뽕잎가루의 제거능력이 activated carbon보다 약 70% 우수하였다. 흡착제와 흡착성분의 흡착 강도를 표시하는 n값은 Langmuir 흡착식의 b값과 유사한 경향으로 계산되었다. 뽕잎가루는 수도물의 정수과정에서 병원성 세균을 억제하고, 송수과정에서 세균의 침입을 방지하기 위하여 사용되는 chlorine을 제거하는 효율과 능력이 정수과정에서 널리 사용되는 activated carbon보다 우수한 것으로 판단된다.

그러므로 향후 뽕잎가루는 식용으로 지금까지 보고되었던 기능성뿐만 아니라 섭취시 몸 속의 불순물을 제거하는 활성에 대한 지속적인 연구가 필요하다. 또한 수용액상에서 중금속을 흡착, 제거하는 효율에 관한 연구가 보완된다면 activated carbon을 사용하는 고전적인 방법과 더불어 뽕잎가루는 수도물, 폐수, 해수 등을 정화하는 용도로 사용할 수 있을 것이다.

사 사

뽕잎가루를 제공해주신 혜전대학의 김애정 교수님과 실험을 도와준 김선희, 조인경 학생에게 감사드립니다.

인용문헌

- Aksu, Z. and A. Calik (1999) Comparative study of the bio-sorption of iron(III)-cyanide complex anions to *Rhizopus arrhizus* and *Chlorella vulgaris*. *Sep. Sci. Technol.*, **34** : 817-832.
- APHA/AWWA/WEF (1995) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19th ed., Am. Pub. Health Assoc., Washington D.C., p4/36-4/39.
- Bailey, S.E., T.J. Olin, R.M. Bricks and D.D. Adrian (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, **33** : 2469-2479.

- Cho, N.-J., A.-J. Kim, S.-K. Lee, S.-Y. Kim and W.-C. Lee (2000) The method of bread-making with mulberry leaf powder and the change of amino acid composition in flour brew fermented by *Saccharomyces cerevisiae* or *Bifidobacteria*. *Food Sci. Biotechnol.*, **9** : 32-37.
- Ellis, T.G., B.F. Smets and C.P.L. Grady Jr. (1998) Effect of simultaneous biodegradation of multiple substrates on the extant biodegradation kinetics of individual substrates. *Water Environ. Res.*, **71** : 27-38.
- Gloria, Y. and A.D. Grant (1994) Biosorption of high molecular weight organochlorines in pulp mill effluent. *Water Res.*, **28** : 1933-1941.
- 化學工學協會(1988) 化學工學便覽. 改訂5版, 丸善株式會社, 東京, p588-595
- Helz, G.R. and L.K. Channing (1984) Dechlorination of wastewater and cooling water. *Environ. Sci. Technol.*, **18** : 48A-55A.
- Kim, A.-J., M.-W. Kim and Y.-H. Lim (1998) Study on the physical characteristics and taste of pongihpsolgi as affected by ingredients. *J. of the East Asian of Dietary Life*, **8** : 297-308.
- Kratochvil, D. and B. Volesky (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *TIBTECH*, **16** : 391-300.
- Low, K.S., C.K. Lee and S.C. Liew (2000) Sorption of cadmium and lead from aqueous solutions by spent grain. *Process Biochem.*, **36** : 59-64.
- Martin, R.J. and R.C. Shackleton (1990) Comparison of two partially activated carbon fabrics for the removal of chlorine and other impurities from water. *Water Res.*, **24** : 477-484.
- Naumczyk, J., L. Szpyrkowicz and F. Zilio-Grandi (1996) Electrochemical treatment of textile wastewater. *Water Sci. Technol.*, **34** : 17-24.
- Özdemir, M. and M. Tüfekci (1997) Removal of chlorine residues in aqueous media by metallic iron. *Water Res.*, **31** : 343-345.
- Özer, A., D. Özer and H. I. Ekiz (1999) Application of Freundlich and Langmuir models to multistage purification process to remove heavy metal ions by using *Schizomeris leibleinii*. *Process Biochem.*, **34** : 919-927.
- Pascucci, P.R. and A.D. Kowalak (1999) Metal distributions in complexes with *Chlorella vulgaris* in seawater and wastewater. *Water Environ. Res.*, **71** : 1165-1170.
- Rosa, M.J. and M.N. Pinho (1995) The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents. *J. Mem. Sci.*, **102** : 155-161.