

## 게 껍질을 이용한 수중의 복합 중금속 제거에 관한 연구

김 동 석

대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공  
(2001년 8월 16일 접수; 2002년 7월 5일 채택)

### A study on the removal of mixed heavy metal ions using crab shell

Dong-Seog Kim

Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea  
(Manuscript received 16 August, 2001; accepted 5 July, 2002)

In order to examine the inhibition effect of other heavy metal ions on the removal of heavy metal ions by crab shell in aqueous solution, 10 heavy metal ions ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) were used as single heavy metal ions and mixed heavy metal ions, respectively. In single heavy metal ions,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  were well removed by crab shell, however,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  were not. The heavy metal removal increased as the increase of covalent index ( $X_m^2r$ ), and the relationship classified heavy metal ions as 2 heavy metal groups ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  group and  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  group). In mixed heavy heavy metal ions, the removals of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  as 0.49 mmol/g, regardless of the existence of other heavy metal ions, were similar to the result of single heavy metal ions experiment. The removals of  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  decreased as the existence of other heavy metal ions, however, the removal of  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  increased.

Key words : crab shell, single heavy metal ions, mixed heavy metal ions, covalent index

#### 1. 서 론

염색 단지에서 배출되는 폐수나 도금 공장 폐수 중에는 납, 카드뮴, 크롬, 아연, 구리와 같은 중금속이 상당량 함유되어 있으며, 이를 적절하게 처리하지 못할 경우 상수원이나 지하수원을 오염시킬 수 있으며, 그 심각성은 근래에 들어 일반인들에게도 많은 관심의 대상이 되고 있는 실정이다. 그러므로 중금속 오염에 대한 우려는 중금속의 제거에 대한 필요성과 아울러 보다 효율적인 중금속 처리 방법의 모색을 요구하고 있다.

이러한 중금속 함유 폐수의 처리방법으로는 화학적 침전, 이온교환, 용매 추출, 착염화, 여과, 증발, 막 분리 방법 등을 들 수 있다. 이들 방법들은 모두 실용 가능한 방법이나, 대부분 전 처리가 필요

하거나 2차 오염이 발생하는 문제점들이 있다. 특히 수용액 중의 중금속 농도가 1~100 mg/l 정도로 낮을 경우에는 비효율적이고 비용이 비싸다는 단점도 있다.<sup>1)</sup> 흡착법 또는 이온교환법의 경우에는 흡착제로서 활성탄, 실리카겔, 활성 알루미늄 및 이온교환 수지 등이 널리 사용되고 있는데, 이들은 물리·화학적 폐수처리에 많이 사용되고 있으나, 공존이온 존재 시 비효율적이거나 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있는 흡착제는 고가이기 때문에 흡착능력이 우수함에도 불구하고 일반적으로 대량 소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어, 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

이러한 재료 개발의 일환으로 미생물을 이용한 중금속 제거공정에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있으나, 중금속 용액을 처리한 다음 용액과 미생물의 분리 즉 고-액 분리에 대한 문제점으로 인

Corresponding Author ; Dong-Seog Kim, Dept. of Env. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea  
Phone : +82-53-850-3250  
E-mail : kimds@cataegu.ac.kr

하여 실용화에 대한 어려움을 겪고 있다. 이에 대한 해결방안으로 미생물 고정화에 대한 연구 또한 많이 이루어지고 있으나, 장기적인 재사용 가능성의 어려움이나 경제성으로 인한 문제점을 안고 있다.

그러므로 상업적으로 중금속 제거 공정에 이용될 수 있는 재료를 찾기 위한 많은 노력이 있었는데, 조현덕<sup>2)</sup>은 왕겨와 감잎을 중금속 처리에 이용한 바가 있으며, 이성홍<sup>3)</sup>은 감각류의 한 종류인 꽃게 껍질을 이용한 방법을 사용하기도 하였고, 조배식<sup>4)</sup>은 새우 껍질을 이용하여 Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cr<sup>6+</sup> 등의 다양한 중금속 흡착을 고찰한 바 있다. 이무열<sup>5)</sup>은 게 껍질을 이용한 납흡착실험을 통하여 중금속 처리에 관한 가능성을 제시하였으며, 계속적인 연구를 통하여 게 껍질 입자 표면에 대한 납의 미세 침전에 관한 연구결과<sup>6)</sup>와 고정층 칼럼에 충전물질로 게 껍질과 활성탄을 함께 사용하여 그에 대한 연구결과를 정리하여 발표한 바 있다.<sup>7)</sup> 신태원<sup>8)</sup>과 서진종<sup>9)</sup>은 각각 동백 잎과 밤 껍질을 중금속 처리용으로 이용하였다. 김문평과 한종대<sup>10)</sup>는 굴 껍질을 매립용 복토재로 활용하기 위한 기초연구로서 각종 중금속들(Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>)과 여러가지 성분들(유기탄소, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N)의 흡착능을 조사한 바 있으며, 이민규와 서근학<sup>11)</sup>은 제주도내에 널리 분포되어 있는 송이(scoria, 화산암재)를 부존자원의 활용측면에서 중금속 흡착제로서의 활용가능성을 조사하였다.

이에 비해 국외에서는 호두 껍질을 이용하여 수용액상 Cu<sup>2+</sup> 이온을 제거한 바 있으며,<sup>12)</sup> 중국에서 많이 생산되는 폐 차잎을 이용한 Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 제거실험이 수행된 바 있었다.<sup>13)</sup> Ferro-Garcia 등<sup>14)</sup>은 땅콩껍질과 사탕수수에서 당분을 짜고 남은 찌꺼기를 이용하여 활성탄을 제조하였으며 이를 이용하여 Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>을 제거하고자 하였다. Knocke와 Hemphill<sup>15)</sup>은 폐 고무 타이어를 이용하여 Hg<sup>2+</sup>를 제거하기 위한 실험을 한 바 있다.

본 연구에서는 우리나라 동해안에서 많이 포획되는 홍게의 껍질을 중금속 처리에 이용하고자 한다. 게 껍질은 게맛살 공정 중 발생하는 다량의 부산물로서 중금속 제거에 사용함으로써 폐기물 처리와 재활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있다. 안희경 등<sup>16)</sup>은 수용액상의 여러 중금속 처리에 있어 게 껍질이 다른 흡착제들(양이온 교환수지, 체올라이트, 입상 활성탄, 분말 활성탄)에 비해 보다 효과적이라고 발표한 바 있다.

실제 산업폐수 중에 존재하는 중금속 이온의 상태는 단일 중금속 이온보다는 여러 가지 중금속 이

온들이 혼합되어 있는 경우가 대부분으로서, 각 중금속들은 다른 중금속들의 제거에 상당한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 게 껍질을 이용한 중금속 처리의 실용화 기초 연구로서, 각 중금속이 다른 중금속의 제거에 미치는 영향을 알아보고, 복합 중금속 용액에서의 제거능력을 살펴보고, 단일 용액에서의 결과를 비교·검토하여 게 껍질의 중금속처리 공정에 대한 실용화 가능성의 기초를 마련하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 게 껍질은 동해에서 다량으로 포획되는 홍게(*Chinonectes opilio*)를 게 가공업체에서 가공하는 과정에서 발생하는 부산물로서, 가공처리 과정 중에 삶은 홍게의 껍질 부분만을 분리한 것으로 상온에서 건조시킨 후 20~40 mesh (420~841 μm)의 입자의 크기로 분쇄하여 그대로 이용하였다. BET 법에 의해 측정된 게 껍질의 비표면적과 평균공극직경은 각각 13.35 m<sup>2</sup>/g과 368.58 Å이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준으로 단백질(29.19%), 재(40.60%), 지질(1.35%), 키틴(26.65%), 기타(2.21%)이었다.<sup>17)</sup> 실험에 사용된 중금속 용액들은 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 등 10가지를 초순수 증류수에 용해시켜 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

300 ml 삼각 플라스크에 중금속 이온 용액 200 ml를 넣은 후 0.2 g의 게 껍질을 투입하여 실리콘 마개로 밀봉한 후 진탕배양기(150 rpm, 30℃) 속에서 중금속 이온 제거 실험을 하였다. 각 중금속 제거량은 비교를 위해 단위 게 껍질 g 당 제거된 중금속의 mol 수를 기준으로 하였다. 복합 중금속 실험시는 각각의 중금속 농도를 용액의 희석배 만큼 농도를 진하게 만들어 혼합하여 사용하였으며, 단일 중금속 실험과 비교하기 위해서 복합 중금속 중에 함유된 각 중금속의 mol 농도는 단일 중금속의 경우와 동일하게 유지하였다. 진탕배양기 내의 온도는 30℃로 고정하고 150 rpm에서 반응시키면서 일정시간 간격으로 1.8 ml 씩 시료를 채취하여 10분 동안 원심분리(7,200×g)시킨 후, 상등액 1 ml를 취하였다. 시료중의 중금속 농도는 원자흡광광도법(atomic absorption spectrophotometry)을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 단일 중금속의 제거

초기 게 껍질의 농도를 1.0 g/l, 각 중금속들의 초기 농도를 0.5 mM으로 일정하게 유지한 상태에서, 시간에 따른 10가지 단일 중금속들의 제거량 변화를 24 시간 동안 관찰하였다 (Fig. 1). Cr<sup>3+</sup>의 경우 3시간 경과시 0.49 mmol/g의 제거량을 보여 98 % 정도의 제거효율을 나타내었다. Cd<sup>2+</sup>은 Cr<sup>3+</sup>보다는 전체적인 제거속도가 느리게 나타나 6 시간 정도가 경과된 후 평형에 도달하였으나, 제거량과 제거효율은 비슷하게 나타났다.

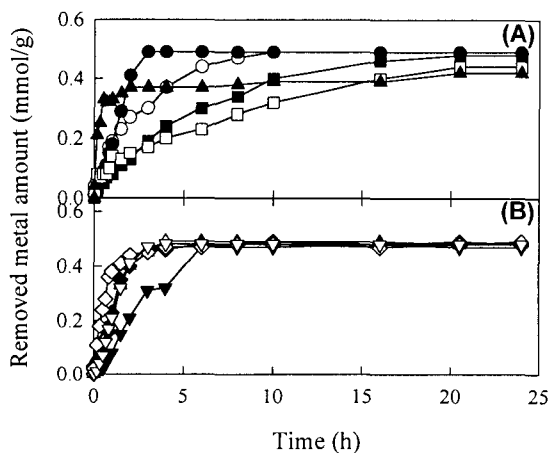


Fig. 1. Typical time courses of Cr<sup>3+</sup> (●), Cd<sup>2+</sup> (○), Ni<sup>2+</sup> (■), Zn<sup>2+</sup> (□), Hg<sup>2+</sup> (▲), Cu<sup>2+</sup> (△), Mn<sup>2+</sup> (▼), Pb<sup>2+</sup> (▽), Fe<sup>2+</sup> (◆), Fe<sup>3+</sup> (◇) removal by crab shell in the presence of single heavy metal ions. Initial concentrations of heavy metals and crab shell were 0.5 mmol/l and 1.0 g/l, respectively.

대체적으로 생물흡착제의 경우 Cd<sup>2+</sup>보다는 Cr<sup>3+</sup>의 제거가 잘 이루어지는 것으로 알려져 있다. 각각 알콜발효공정과 제당공정의 부산물인 *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans*를 이용하여 4가지 중금속에 대한 독립적인 실험을 통하여, *S. cerevisiae*에서는 Pb<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup>의 순서로, *A. pullulans*의 경우에는 Pb<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>의 순서로 제거된다는 발표가 있었고,<sup>18)</sup> *Streptomyces noursei*를 이용한 중금속 제거에서도 Cr<sup>3+</sup> > Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup>의 순서로 제거되고 Cr<sup>3+</sup>과 Pb<sup>2+</sup>의 제거량은 다소 유사하나 Cd<sup>2+</sup>의 제거량은 상당히 차이가 나는 것으로 발표<sup>19)</sup>하여 본 연구결과와 유사한 경향을 나타내었다.

기존 선행연구와 마찬가지로 게 껍질을 생물흡착

제로 이용한 본 연구에서도 Cr<sup>3+</sup>이 Cd<sup>2+</sup>보다 제거가 잘 되는 경향은 있었으나, 평형에 도달한 후의 제거량 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 초기 중금속의 농도가 전체적으로 낮았기 때문이기도 하고, 게 껍질에 의한 중금속 제거가 순수한 흡착에 의해서만 이루어지는 것이 아니라 상당량이 게 껍질 내에 함유된 CaCO<sub>3(s)</sub>의 용해에 의해 방출되는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와의 미세 침전<sup>5)</sup>에 의해 계속적으로 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 게 껍질에 대한 중금속 친화도 측면에서는 분명히 Cd<sup>2+</sup>이 Cr<sup>3+</sup>보다 낮은 것으로 나타났다.

Ni<sup>2+</sup>는 20 시간이 경과되고 난 후 평형에 도달하였으며, 이 때 제거량은 Cr<sup>3+</sup>이나 Cd<sup>2+</sup>과 유사한 0.48 mmol/g으로 나타났다. Zn<sup>2+</sup>은 Ni<sup>2+</sup>보다 평형에 도달하는 시간도 더 많이 소요되었고 평형상태에서의 제거량과 제거효율은 각각 0.44 mmol/g과 88 %로 Ni<sup>2+</sup>의 경우보다 낮은 것으로 조사되었다. Ni<sup>2+</sup>나 Zn<sup>2+</sup>은 다른 금속들에 비해 생물흡착제에 의해 제거가 잘 되지 않는 금속으로 알려져 있다.<sup>18,20)</sup> 그러나 24시간 정도에 88 % 이상의 중금속 제거효율을 보일 수 있는 것은 Cd<sup>2+</sup>의 경우에서와 마찬가지로 설명할 수 있을 것으로 판단된다.

Hg<sup>2+</sup>는 다른 중금속들의 경우에 비해 매우 다른 제거거동을 보였다. Hg<sup>2+</sup>의 경우 2시간 이내의 짧은 시간 내에 평형에 도달하였으나, 평형상태에서의 제거량은 0.37 mmol/g으로 다른 중금속에 비해 제거량이 높게 나타나지는 않았으며 제거효율도 74 % 정도로 낮게 나타났다. 그러나 제거속도가 매우 빠른 것으로 보아 게 껍질은 Hg<sup>2+</sup>에 대한 친화도가 매우 높은 것으로 생각되었다.

Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>는 평형상태에 있어서의 제거량에 있어서는 전하수에 따른 큰 차이가 없이 0.48 mmol/g으로 나타났으나, Fe<sup>2+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>에 비해 다소 빠른 제거경향을 보였다.

Cu<sup>2+</sup>와 Pb<sup>2+</sup>는 전체적으로 비슷하게 빠른 제거경향을 보였으며, 평형상태에서의 제거량은 0.48 mmol/g으로 나타났다.

Leusch 등<sup>21)</sup>은 해조류를 이용한 여러 종류의 중금속 제거실험을 통해, 평형상태에서 최대 Pb<sup>2+</sup>의 제거량은 320 mg/g biomass로서 Cd<sup>2+</sup>의 140 mg/g biomass에 비해 2배 이상의 높은 제거량을 보였다고 발표하였다. 그러나 이는 중금속 제거량을 중금속 질량 기준으로 분석한 것으로, 이를 mol 기준으로 다시 살펴보면 1.54 mmol Pb<sup>2+</sup>/g biomass, 1.23 mmol Cd<sup>2+</sup>/g biomass으로 그 차이는 크게 줄어드는 것을 알 수 있다. 그러나 이 결과에서도 Pb<sup>2+</sup>는 Cd<sup>2+</sup>에 비해 제거가 잘 되는 금속인 것을 확인할

수 있었다. 이와 같이  $Pb^{2+}$ 가  $Cd^{2+}$ 보다 제거가 잘 된다는 유사한 결과는 여러 연구자들의 실험 결과<sup>22)</sup>에서도 나타난다.

$Mn^{2+}$ 은 다른 금속들에 비해 제거가 잘 되지 않는 금속으로 알려져 있으며,<sup>20)</sup> 본 실험결과에서도 다른 연구자들의 결과와 유사하게 초기에 제거되는 양은 적었으나, 평형상태에서의  $Mn^{2+}$  제거량은 0.47 mmol/g으로 비슷하게 나타났다.

이와 같이 여러 가지 생물흡착 재료들의 중금속 제거능력에 대한 서열 분석은 많은 연구자들에 의해 이루어진 바 있는데, 이는 대체적으로 금속 이온의 전기화학적 특성에 기인하는 것으로 보고 있다.

Mattuschka와 Straube<sup>19)</sup>는 *Streptomyces noursei*의 금속 친화도 순서는 전기적 포텐셜에 따른 이온의 순서와 유사하다고 하였다. Brady와 Tobin<sup>20)</sup>은 균류인 *Rhizopus arrhizus*인 동결 건조시켜 여러 가지 금속들에 대한 중금속 제거능을 조사한 결과,  $Sr^{2+} < Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$ 의 순서로 나타났다고 보고한 바 있다. 서정호 등<sup>18)</sup>은 중금속 제거에 있어 서로 다른 특징을 가지고 있는 균류인 *S. cerevisiae*와 *A. pullulans*를 이용하여 실험하였으며, *S. cerevisiae*에서는  $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$ 의 순서로, *A. pullulans*의 경우에는  $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$ 의 순서로 제거되므로 미생물의 종류에 따라  $Cd^{2+}$ 과  $Ni^{2+}$ 의 순서가 바뀔 수 있다고 하였다. 또한, *Streptoverticillium cinnamonum*을 이용한 중금속 제거 순서는  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} = Co^{2+} > Ni^{2+}$ , *Penicillium chrysogenum*의 경우에는  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ 로 나타나, 미생물의 종류에 따라 중금속에 대한 친화도에 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다.<sup>22)</sup> 해조류인 *Sargassum fluitans*를 이용한 중금속 제거 실험에서는  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$ 의 순서로 나타났다는 보고도 있다.<sup>21)</sup> 또한 제올라이트에 의한 중금속 제거효율의 순서는  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$ 의 순서로 나타난다는 연구보고도 있었으며,<sup>16)</sup> 4가지의 조류를 이용한 실험결과에서는  $Cd^{2+} > Cu^{2+}$ 의 결과를 나타내었고,<sup>23)</sup> 남세균인 *Phormidium laminosum*을 이용한 중금속 제거실험에서는  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+}$ 의 순서로 나타났다.<sup>24)</sup>

본 연구에서 나타난 중금속 제거 결과와 다른 연구자들의 연구 결과를 종합하여 고찰해 보면, 생물 흡착제의 종류에 따라 약간의 상이한 결과를 나타내기는 하나, 대체적으로  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  등은 제거가 잘 되는 금속군에 속하고,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,

$Mn^{2+}$  등은 제거가 잘 되지 않는 금속군에 속한다는 것을 알 수 있었다.

계 겹질에 대한 금속의 선호도 차이의 이유를 조사하기 위하여 각 금속의 이온반경과 전하수를 구하였다. 금속의 안정화 상수는 금속의 이온반경에 반비례하고 이온 전하수의 제곱에 비례하는 것으로 알려져 있어,<sup>25)</sup> 본 연구에서는  $Z^2/r$ 과 3시간이 경과된 시점에서의 중금속 제거량과의 관계를 살펴보았다 (Fig. 2). 대체적으로  $Z^2/r$ 이 증가할수록 mol을 기준으로 한 중금속 제거량은 증가하는 경향을 나타내 (Fig. 2(a)), 원자반경이 작을수록 그리고 전하수가 높을수록 중금속 제거가 잘되는 것으로 판단되었으나, 원자 질량을 기준으로 한 중금속 제거량은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다 (Fig. 2(b)). 그러나 이 두 관계 모두 명확하게 표현되지는 못하였다.

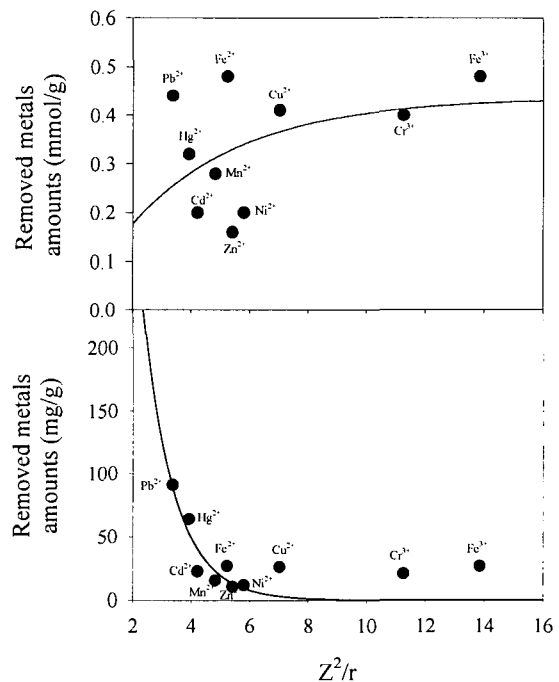


Fig. 2. Correlation between  $Z^2/r$  and heavy metal removal in crab shell.

Nieboer와 McBryde<sup>25)</sup>, Nieboer와 Richardson<sup>26)</sup>은 각 금속간의 제거량 차이를 설명하기 위하여 covalent index ( $X_m^2/r$ )을 제안하였다. 여기서  $X_m$ 은 전기음성도,  $r$ 은 이온반경을 나타낸다. 그러므로 각 금속의 covalent index에 따른 금속 제거량의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 대체적으로 covalent index가 증가할수록 금속 제거량이 증가하는 경향을 나

타내었으나, 크게 2가지 금속군( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  군,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  군)으로 구분되어 분류되었다. Brady와 Tobin<sup>20)</sup>의 보고에 의하면 *Rhizopus arrhizus*에 의한 여러 금속들( $Sr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ )의 제거량은 covalent index에 직접적인 상관관계를 가지는 것으로 나타났다. Nieboer와 McBryde<sup>25)</sup>는 금속을 크게 3가지 그룹(a금속군(soft), 경계금속군, b금속군(hard))으로 나누고 있는데, 이러한 금속분류에 의하면  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ 는 경계금속군에 속하며,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ 는 hard 금속군에 속한다. 따라서 각 금속군의 종류에 따라 금속의 특징이 구분되어지므로 금속의 제거량도 차이가 나는 것으로 생각해 볼 수 있다. 그러나 본 연구결과를 토대로 볼 때,  $Cd^{2+}$ 는 예외로 경계금속군에 속함에도 불구하고 b금속군과 밀접한 관계를 가지는 것으로 생각되었다.

3.2. 복합 중금속의 제거

Fig. 1의 단일 중금속을 제거할 때와 동일한 실험조건에서 0.5 mM의 각 중금속을 동일한 양으로 혼합한 10가지 중금속들의 농도변화를 24 시간 동안 관찰하였다(Fig. 4).  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$ 는 복합 중금속 상태에서 서로 구분하여 분석하는 것이 곤란하여 Fe의 전체 농도를 측정하여 다음 평균하였다.  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  등의 중금속들은 다른 중금속의 존재 유무에 관계없이 단일 중금속으로 실험할 때와 비슷한 0.49 mmol/g의 제거량을 나타내었다. 그러나  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  등은 다른 중금속이 존재함에 따라 제거속도가 감소하거나 전체적인 제거효율이 감소하는 경향을 나타내었다. 특히,  $Mn^{2+}$ 는 3시간 경과 시점을 기준으로 할 때, 단일 중금속실험의

경우에는 0.21 mmol/g의 제거량을 보였으나, 복합 중금속의 경우에는 0.12 mmol/g으로 나타나 다른 중금속의 저해 영향을 가장 많이 받는 것으로 나타났다.

대체적으로 단일 중금속 제거실험에서 비교적 제거가 잘 되는 금속들( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ )은 다른 중금속들에 의한 저해 효과를 적게 받는 것으로 나타났다. 그러나 단일 중금속실험에서 비교적 제거가 잘 되지 않는 금속들( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ )은 다른 중금속에 의한 저해 효과를 많이 받는 것으로 나타났다. 그러나 정확한 상관관계나 그 이유를 명확하게 밝히기 위해서는 좀 더 많은 연구와 노력이 필요할 것으로 판단된다.

여러 연구자들의 실험 결과에 의하면,<sup>18,22)</sup> 각 미생물의 종류에 따라 중금속에 의한 저해 효과는 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다. 그러나 대체적으로 복합 중금속의 형태로 존재할 경우, 본 실험에서와 마찬가지로  $Cu^{2+}$ 와  $Pb^{2+}$ 는 다른 중금속들에 대한 저해 영향을 적게 받아 제거가 잘 되는 편이고,  $Co^{2+}$ 와  $Cd^{2+}$ 은 다른 중금속들의 저해효과를 많이 받는 것으로 알려져 있다.

그러나 *Rhizopus nigricans*에 의한  $Pb^{2+}$  제거에서  $Mn^{2+}$ 에 의한 저해 효과는 거의 없고,  $Zn^{2+}$ 과  $Fe^{2+}$ 에 의한 저해효과는 크게 나타났다.<sup>27)</sup> Engl과 Kunz<sup>28)</sup>는 *S. cerevisiae*를 이용한 단일 중금속 제거실험에서는  $Cu^{2+} > Cd^{2+} = Pb^{2+} > Zn^{2+}$ 의 순서로

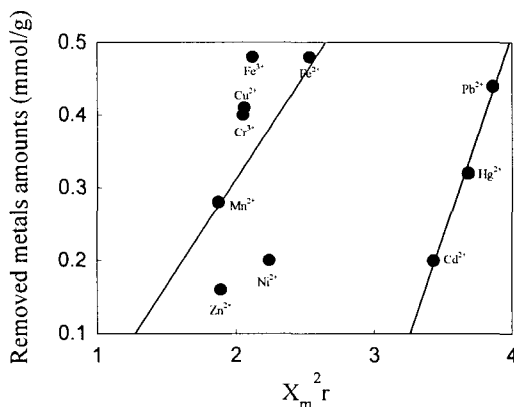


Fig. 3. Correlation between covalent index ( $X_m^2r$ ) and heavy metal removal in crab shell.

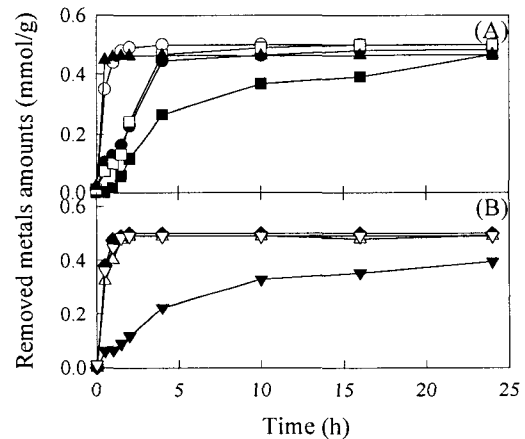


Fig. 4. Typical time courses of  $Cr^{3+}$  (●),  $Cd^{2+}$  (○),  $Ni^{2+}$  (■),  $Zn^{2+}$  (□),  $Hg^{2+}$  (▲),  $Cu^{2+}$  (△),  $Mn^{2+}$  (▼),  $Pb^{2+}$  (▽), Fe (◆) removal by crab shell in the presence of mixed heavy metal ions. Initial concentrations of heavy metals and crab shell were 0.5 mmol/l and 1.0 g/l, respectively.

나타났으나, 복합 중금속의 경우에는  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} = Cd^{2+}$ 의 순서로 변화한다고 발표하였고, 이성분계와 삼성분계 혼합 중금속에서도 비슷한 제거 경향을 나타내었다. Tsezos 등<sup>29)</sup>은 이온간의 경쟁효과는 같은 군에 속하는 금속들 사이에서 큰 것으로 발표하였는데, 여기서 군(group)의 분류는 Nieboer과 McBryde<sup>25)</sup>에 의한 것으로 크게, a 금속군, 경계금속군, b 금속군으로 나누고 있다.

본 실험에서 2 시간 이내의  $Zn^{2+}$  제거량은 단일 중금속상태에서는 0.15 mmol/g, 복합 중금속 상태에서는 0.24 mmol/g,  $Cr^{3+}$ 은 각각 0.41 mmol/g과 0.49 mmol/g,  $Hg^{2+}$ 는 0.37 mmol/g과 0.46 mmol/g으로 나타나,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ 는 다른 중금속들이 존재할 경우 오히려 더 많은 제거량과 더 빠른 제거속도를 보였다.

Suh와 Kim<sup>30)</sup>은 *S. cerevisiae*를 이용하여  $Pb^{2+}$ 와  $Hg^{2+}$ 를 제거하는 실험에서 단일 중금속 상태와 복합 중금속 상태에서 비교 실험하여, 단일 중금속 상태에 비해 복합 중금속 상태에서  $Pb^{2+}$ 는 제거량이 감소하였고,  $Hg^{2+}$ 는 오히려 제거량이 증가하는 경향을 나타내었으나, 전체적인 중금속 제거량은 두 경우 모두 비슷하게 나타났다고 보고하였다. 또한 *S. cerevisiae*를 이용한 중금속 제거실험에서  $Ni^{2+}$ 가 존재하는 상태에서  $Zn^{2+}$ 의 제거량이 증가되었다는 보고도 있으나, 그 이유에 대해서는 명확하게 밝혀지지 않았다.<sup>31)</sup> 그러나 상반되는 연구결과도 있는데, 미생물을 이용한  $Zn^{2+}$  제거실험에서  $Zn^{2+}$ 은 다른 중금속들에 의해 저해 작용을 많이 받는데, 특히  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ 에 의한 저해영향이 큰 것으로 알려져 있다.<sup>22)</sup>

#### 4. 결 론

게 껍질을 이용한 중금속 제거 실험에서 10가지 중금속( $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ )을 사용한 단일 중금속 실험과 복합 중금속 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 생물흡착제의 종류에 따라 약간의 상이한 결과를 나타내기는 하나, 대체적으로  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  등은 제거가 잘 되는 금속군에 속하고,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  등은 제거가 잘 되지 않는 금속군에 속한다는 것을 알 수 있었다.
- 2) Covalent index( $X_m^{2r}$ )가 증가할수록 금속 제거량이 증가하는 경향을 나타내었으나, 크게 2가지 금속군( $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  군,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  군)으로 크게 구분되었다.

- 3) 복합 중금속 실험의 경우,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  등의 중금속들은 다른 중금속의 존재 유무에 관계없이 단일 중금속으로 실험할 때와 비슷한 0.49 mmol/g의 제거량을 나타내었다. 그러나  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  등은 다른 중금속이 존재함에 따라 제거속도가 감소하거나 전체적인 제거효율이 감소하는 경향을 나타내었고,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ 는 다른 금속들이 존재할 경우 오히려 더 많은 제거량과 더 빠른 제거속도를 보였다.
- 4) 단일 중금속 제거실험에서 비교적 제거가 잘 되는 금속들( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ )은 다른 중금속들에 의한 저해 효과를 적게 받는 것으로 나타났으나, 단일 중금속실험에서 비교적 제거가 잘되지 않는 금속들( $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ )은 다른 중금속에 의한 저해 효과를 많이 받는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Volesky, B., 1990, Biosorption and biosorbents, Biosorption of Heavy Metals, Volesky, B. (ed.), CRC Press, Boston, 3-5 pp.
- 2) 조현덕, 1993, 왕겨와 감잎을 이용한 중금속이온 흡착, 충북대학교 석사학위논문.
- 3) 이성홍, 1994, 꽃게껍질에 의한 중금속의 흡착특성에 관한 연구, 효성여자대학교 박사학위논문.
- 4) 조배식, 1994, 새우껍질을 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 조선대학교 석사학위논문.
- 5) 이무열, 1994, 게껍질을 이용한 납의 생물 흡착 제거, KAIST 석사학위논문.
- 6) Lee, M. Y., J. M. Park, and J. W. Yang, 1997, Micro-precipitation of lead on the surface of crab shell particles, Pro. Biochem., 32(8), 671-677.
- 7) 이무열, 강현아, 양지원, 2000, 게껍질 충전 칼럼에 의한 납의 제거 특성, 대한환경공학회지, 22(10), 1747-1756.
- 8) 신태원, 1995, 동백잎을 이용한 중금속 흡착, 조선대학교 석사학위논문.
- 9) 서진중, 1995, 밤껍질을 이용한 중금속 흡착, 조선대학교 석사학위논문.
- 10) 김문평, 한종대, 1997, 굴껍질을 복토재로 활용하기 위한 중금속과 유기물의 흡착능에 관한 연구, 대한환경공학회지, 19(1), 97-110.
- 11) 이민규, 서근학, 1996, 제주 송이(*Scoria*)를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구, 한국환경과학회지, 5(2), 195-201.

- 12) Randall, J. M., F. W. Reuter, and A. C. D. Waiss Jr., 1975, Removal of cupric ions from solution by contact with peanut skins, *J. Appl. Poly. Sci.*, 19, 1563-1571.
- 13) Tee, T. W. and R. A. M. Khan, 1988, Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves, *Environ. Technol. Lett.*, 9, 1223-1232.
- 14) Ferro-Garcia, M. A., J. Rivero-Utrilla, J. Rodrigues-Gordillo, and I. Bautista-Toledo, 1988, Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from an agricultural by-product, *Carbon*, 26, 363-373.
- 15) Knocke, W. R. and L. H. Hemphill, 1981, Mercury sorption by waste rubber, *Wat. Res.*, 15, 275-282.
- 16) 안희경, 박병윤, 김동석, 2000, 게 껍질을 이용한 수중의 중금속 제거, *한국환경과학회지*, 9(5), 409-414.
- 17) No, H. K. and S. P. Meyers, 1995, Preparation and characterization of chitin and chitosan, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 4, 27-51.
- 18) 서정호, 오상진, 박영식, 김동석, 송승구, 1997, *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans*의 납 흡착, *대한환경공학회지*, 19(6), 745-754.
- 19) Mattuschka, B. and G. Straube, 1993, Biosorption of metals by a waste biomass, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58, 57-63.
- 20) Brady, J. M. and M. Tobin, 1995, Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme and Microbial Technology*, 17, 791-796.
- 21) Leusch, A., Z. R. Holan, and B. Volesky, 1995, Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 279-288.
- 22) Puranik, P. R. and K. M. Paknikar, 1999, Influence of co-cations on biosorption of lead and zinc - a comparative evaluation in binary and multimetal systems, *Biores. Technol.*, 70, 269-276.
- 23) Williams, C. J., D. Aderhold, and R. G. J. Edyvean, 1998, Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, *Wat. Res.*, 32(1), 216-224.
- 24) Sampedro, M. A., A. Blanco, M. J. Llama, and J. L. Serra, 1995, Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass, *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 22, 355-366.
- 25) Nieboer, E. and W. A. E. McBryde, 1973, Free-energy relationships in coordination chemistry. III. A comprehensive index to complex stability, *Can. J. Chem.*, 51, 2512-2524.
- 26) Nieboer, E. and D. H. S. Richardson, 1980, The replacement of the nondescript term "heavy metals" by a biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environ. Pollut. Ser.*, 1, 3-26.
- 27) Zhang, L., L. Zhao, Y. Yu, and C. Chen, 1998, Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopus nigricans*, *Wat. Res.*, 32, 1437-1444.
- 28) Engl, A., B. Kunz, 1995, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: effects of nutrient conditions, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 26, 227-236.
- 29) Tsezos, M., E. Remoudaki, and V. Angelatou, 1996, A study of the effects of competing ions on the biosorption of metals, *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 38, 19-29.
- 30) Suh, J. H. and D. S. Kim, 2000, Effects of  $Hg^{2+}$  and cell conditions on  $Pb^{2+}$  accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*, *Biopro. Eng.*, 23(4), 327-329.
- 31) White, A. and G. M. Gadd, 1987, The uptake and cellular distribution of zinc in *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Gen. Microbiol.*, 133, 727-737.