

재활용 아미노산을 이용한 토양 중의 무기 Priority Pollutants의 안정화 연구

방정환* · 김남정** · 문병석***

Immobilization Study of Inorganic Priority Pollutants in Soil with Amino Acids from Hydrolyzed Waste

Jeong Hwan Bang*, Nam Jeong Kim**, and Byoung Seok Moon***

접수일자: 2011년 7월 6일/심사완료일: 2011년 10월 28일

요 약 아미노산을 중금속 안정화제로 사용했을 때 착물을 형성한 금속 이온과 자유 금속이온을 구분하여 분석하는 방법은 수산화 이온 침전법이 가장 적당한 것으로 조사되었다. 닭털 폐기물을 가수분해 하여 얻은 아미노산을 사용하기 위해 우선 아미노산 성분비를 비슷하게 한 복합 아미노산을 조제하여 각 금속이온에 적당한 최적의 pH 조건을 확립하였다. 이를 토대로 복합 아미노산과 가수분해 아미노산을 실제 토양에 사용하여 금속이온의 안정화도를 구한 결과 Hg, Cr, 그리고 Cu는 성공적인 안정화도를 얻은 반면에 Cd과 Zn은 중간정도의 안정화도를 얻었다.

핵심용어 수산화 침전법, 금속 착이온, 가수분해 아미노산, 토양시료 고정성

ABSTRACT The hydroxide precipitation method is appropriate to distinguish free metal ions with complexed metal ions with amino acids. Optimum pH conditions of hydroxide precipitation were investigated using mixed amino acids which have similar composition ratio with hydrolyzed amino acids. When applied to soil samples immobilities of Hg, Cr, and Cu ion with mixed and hydrolyzed amino acids were reasonable. But those of Cd and Zn were not sufficient.

KEYWORDS hydroxide precipitation method, complexed metal ions, hydrolyzed amino acids, soil samples immobilities

1. 서 론

근래에 와서 유기 chelate화제가 분석 화학적 뿐만 아니라 생물화학 및 기타 분야에 있어서도 매우 중요시되고 있다[1]. 따라서 유기금속 chelate 화합물의 여러 성질로의 연구[2-6], 특히 이 화합물들의 안정화상수를 측정[7-8]한다는 것은 매우 중요하다. 유기금속의 착물 중 아미노산 착물은 좋은 모델이 되고 있다. Jasmina Sabolovice 등은 아미노산 또는 아미노산의 유도체 리간드와의 구리(II)착화합물은 protein에서 metal-ligand자리의 화합물들에 있어서 좋

은 모델이라고 언급하였으며[9], Teesch, L. M 등[10-11]은 기체상에서 아미노산과 펩타이드의 금속 착화합물은 금속 부문의 모델로서 최근 매우 흥미롭게 여겨진다고 말했다[12]. 따라서 금속 착물의 모델로서 아미노산 착물의 중요성과 관심은 더욱 고조되고 있으며, 아미노산과 그들의 금속 착물은 생물학적 그리고 화학적 적용에 흔하게 이용되는데, 이들의 안정화 상수 및 경향을 연구하는데 있어서 다음과 같은 방법이 사용되고 있다.

아미노산은 잘 알려진 양성 전해질로 한 분자 내에 carboxyl기와 아미노기를 모두 가지고 있는 화합물이다. 따라서 산에서는 암모늄 양이온으로, 그리고 알칼리성 용액에서는 carboxyl 음이온으로 존재한다. 암모늄 이온에서 양성자가 해리되는 평형상수를 pK_1 이라고 하고, COOH 기

*정회원, 서남대학교 보건환경학과 교수

**삼육대학교 화학과 교수(E-mail: kimnj@syu.ac.kr)

***서남대학교 토목공학과 교수

Table 1. Properties of selected amino acids

Amino acid	pK ₁	pK ₂	pI	Occurrence in waste proteins (%)
Glycine	2.34	9.60	5.97	27.7
Alanine	2.34	9.69	6.01	17.1
Proline	1.99	10.96	6.48	11.1
Glutamine	2.17	9.13	5.65	7.3
Tryptophan	2.38	9.39	5.89	6.5
Aspartate	1.88	9.60	2.77	5.9
Serine	2.21	9.15	5.68	5.2

에서 양성자가 해리되는 평형상수를 pK₂라고 부르며, 등전점의 pH는 pI로 표기한다. 20여 가지 아미노산은 종류에 따라 모두 다른 평형상수와 등전점을 갖게 된다. 본 연구에 사용하는 폐기물로부터 얻은 복합 아미노산 염은 glycine이 27.7%, alanine이 17.1%, 그리고 proline이 11.1%로 들어 있는 것으로 분석되었으며 따라서 본 연구는 이 세 가지 아미노산을 중심으로 진행이 되었으며 Table 1에 이들을 포함한 몇 가지 아미노산의 평형상수와 등전점을 나타내었다.

전이 금속이나 중금속을 안정화시키는 목적으로 아미노산을 사용하기 위해서는 몇 가지 전제되어야 할 조건이 있다. 구리(II)나 크롬(III)과 같은 전이 금속은 아미노기의 질소에 존재하는 비공유 전자쌍과 carboxyl 음이온으로 존재할 때의 산소에 있는 비공유 전자쌍을 통해 킬레이트 착화합물을 만드는 경향이 있으며 질소의 효과가 상당히 큰 것으로 알려져 있다. 나머지 카드뮴, 납, 수은, 비소 등의 중금속의 배위는 산소의 효과가 큰 것으로 알려져 있다. 이 두 경우 모두 아미노산이 안정하게 배워지기 위해서는 carboxyl 음이온의 형태로 존재해야 하며 이러한 조건은 Table 1에서 보는 바와 같이 pH가 11 이상에서만 가능하게 된다. 그러나 이러한 조건 하에서는 물에 난용성인 금속의 수산화물이 아미노산과 금속의 착물과 경쟁하게 되는 문제가 생긴다.

아미노산은 두 자리(bidentate) 리간드로서 아미노산을 L, 금속을 M으로 표시하였을 때, 금속이온과 ML, ML₂, ML₃ 형태의 착화합물을 형성한다. 수용액에서 어떤 ML, ML₂ 형태의 착화합물에 3, 4 개의 물분자가 금속의 내부 배위구에 배워되어 있고 이들 분자는 다른 리간드에 의하여 치환될 수 있다. 그러나 구리, 아연, 수은, 납, 주석의 ML₂ 형태와 크롬, 망간, 코발트, 니켈, 카드뮴의 ML₃ 형태의 착화합물에는 더 이상의 리간드가 부가될 수 없고, 다른 생체계 리간드에 의하여 치환되지 않으며, 따라서 그들은 금속이온 형태로 분해되지 않는 안정한 구조이다. 아미노산

음이온이 배워된 금속 착화합물의 안정도 상수는 망간에 대하여 10⁶-10⁸, 크롬에 대하여 10¹⁴-10¹⁷, 코발트에 대하여 10⁸-10¹⁰, 니켈에 대하여 10⁹-10¹¹, 구리에 대하여 10¹²-10¹⁴, 아연에 대하여 10⁹-10¹¹, 카드뮴에 대하여 10⁷-10⁹, 납에 대하여 10⁹-10¹⁰등으로 보고되어 있다[6]. 이러한 안정도 상수의 값은 아미노산에 따라 조금씩 다른 수치를 보일 뿐만 아니라 pH에 의해서도 크게 영향을 받는다.

본 연구에서는 무기 우선 오염물질 중에서 몇 가지 전이 금속과 중금속 양이온을 사용하여 폐기물인 닭털의 가수분해로 얻어지는 아미노산과의 착물에 대한 기초 연구를 하고자 한다. 기초 연구의 관건은 전술한 유해 양이온의 자유이온과 착물내에 포함된 두 가지 형태를 구분하여 분석하는 데에 있다. 흔히 EPA법[13]이나 환경오염 공정시험법[14] 상에 나타난 분석법으로 원자흡수분광법이나 유도결합플라즈마 방출분광법은 유해 양이온이 착물에 포함되어 있거나 착물을 이루지 않은 자유 이온으로 존재하거나 구분하지 않고 전량을 분석한다. 또한 착색을 시켜 흡광도법으로 분석하는 방법도 착색물질로 사용하는 디티존이나 디에틸디티오카르바민산 등의 유기 리간드와 정량하고자 하는 양이온의 착물이 아미노산에 비하여 안정도가 훨씬 좋은 양이온의 두 가지 상태를 전혀 구분할 수 없는 것으로 조사되었다. 이러한 예비 실험의 결과를 바탕으로 하여 전량의 개념으로 분석법을 행하기 이전에 양이온의 자유 이온 형태나 착물에 포함된 형태를 먼저 분리하여 정량해야 한다는 결론을 내리고 그러한 방향으로 본 연구의 방향을 설정하였다.

2. 실험

2.1 측정기기 및 조건

본 연구에 사용한 유도결합 플라즈마 방출분광기는 프랑스제 Jobin-Yvon Ultima-C ICP-AES을 사용하였으며 분석 조건은 Table 2에 나타내었다. 분석에 사용한 파장은 다음과 같다.

파장(nm) Cd: 228.802, Cr: 205.552, Cu: 324.754
Hg: 194.227, Pb: 220.353, Zn: 213.856

2.2 실험기구 및 시약

본 연구에서 사용한 모든 유리기구는 Corning사 Pyrex 제품을 사용하였으며 사용 전에 detergent에 일정시간 침적 후 수돗물, 증류수 순으로 수회 세척하여 110 °C oven에서 건조시켜 사용하였다. 시료 조제를 위하여 Brinkmann Instrument사 Buchi RE-121 Rotary Evaporator와 Corning사

Table 2. Operating Conditions of ICP Measurements

Description	Condition
Instrument	Jobin-Yvon Ultima C
R.F. frequency	40.68 MHz
Operating power	1000 W
Plasma gas flow rate	11 L/min
Torch type	Demountable torch
Nebulizer type	Glass concentric nebulizer
Spray chamber	Cyclonic spray chamber
Nebulizer pressure	2.84 bar
Sample flow rate	1 L/min
Pump speed	20 rpm
Pressure of the manometer of argon	6 bar
Monochromator conditions	
Grating	2400 grooves/mm double order
Entrance slit	20 μ m
Exit slit	15 μ m
Focal length	1000 mm

hot plate를 사용하였으며 측정용액 준비에는 Whatman filter paper와 IEC사 Centra-4B Centrifuge를 사용하였다. 유도결합플라즈마 방출분광 분석시 사용한 표준용액과 토양시료에 spiking한 표준용액은 Aldrich사 1000 ppm AA Standards를 사용하였고 그 외의 산 및 시약은 GR 급 이상의 시약 (Merck, Baker, Aldrich)을 그대로 사용하였다.

2.3 토양시료의 조제

본 연구에 사용한 토양은 인근 야산에서 얻은 토양을 염산과 질산을 사용하여 수회 가열 세척하고 다시 증류수로 여러 번 세척하여 사용하였다. 산으로 세척하기 전과 후의 분석대상원소의 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 이때 사용한 전처리법은 환경오염공정시험법의 용출시험방법보다 추출효율이 우세한 EPA 3050법을 준용하여 사용하였다. 원래의 방법에서 시료의 양은 1g 이지만 검출한계를 낮추기 위해 이 경우에는 20g의 시료를 사용하였다.

산에 의한 세척전의 토양시료에서만 Zn이 6.4 ppm으로

Table 3. The results of ICP analysis of soil before and after acid washing

Elements	before washing	after washing
Cd	N.D. ^a	N.D.
Pb	N.D.	N.D.
Hg	N.D.	N.D.
Cr	N.D.	N.D.
Cu	N.D.	N.D.
Zn	6.4 ppm	N.D.

^anot detected

검출되었으며 나머지 원소와 세척 후의 Zn은 모두 불검출로 분석되었으며 이 때의 검출한계는 1 ppm이었다. 산으로 세척한 토양시료에 각 무기 유해 원소를 1000 ppm의 AA 표준용액 5.0 ml를 취해 미리 건조한 50 g의 토양에 첨가한 후 105 \pm 5 $^{\circ}$ C의 oven 에서 3-4일 동안 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실험 방법의 결정

금속-아미노산 착물에 의한 금속이온의 안정화도는 식 (1)에 의해 결정된다.

$$\text{안정화도} = \frac{\text{처리후 immobile metal}}{\text{처리전 total metal}} \times 100(\%) \quad (1)$$

금속이온의 전량을 분석하는 방법은 여러 가지가 있다. 먼저 처리전 시료를 토양오염 공정시험법의 용출시험방법에 의하거나 EPA 법에 의거하여 시료를 전처리 한다. 전처리한 시료를 토양오염공정시험법의 분광분석법을 이용하거나 또는 원자흡광광도법이나 유도결합 플라즈마 방출분광법을 이용하면 쉽게 금속이온의 전량(자유 금속 이온과 착물 형태의 금속이온)을 정량할 수 있다. 또 다른 방법으로는 EDTA의 월등한 안정도를 이용하여 착물화 적정법을 이용할 수도 있다. 이 모든 방법들은 착물화된 금속과 착물화 되지 않은 금속이온(자유 금속이온)을 구분하여 분석하는 방법이 아니다.

처리 후 immobile 금속이온의 양은 착물화된 금속이온이나 또는 자유 금속이온을 선택적으로 분석할 수 있는 방법이 있어야 구할 수 있는 값이다. 이를 위해 본 연구에서는 다음 세 가지 방법에 따라 그 가능성을 검토하였다.

첫 번째로 주로 구리를 중심으로 환경오염 공정시험방법에 따른 착물의 안정화도를 결정하는 실험을 시도해 보았다. 토양오염공정시험법에 따르면 구리 이온을 디에틸 디티오카바메이트로 착물화하여 유기층으로 추출하여 분광광도법으로 정량한다. 구리의 자유 이온과 착물이 수용액 층에 같이 존재할 수 있도록 구리와 아미노산의 비를 1:1로 조정하여 실험을 하였다. 아미노산의 구리 착물은 수용액 층에 남아 있고 디에틸디티오카바메이트가 수용액 층의 자유 구리 이온만을 선택적으로 착물화할 것으로 기대하였으나 실험 결과 수용액 층에 구리이온이 검출한계 이하로 남아있는 것으로 조사되었다. 이러한 결과는 구리와 디에틸디티오카바메이트의 착물의 안정도가 아미노산 착물보다 월등하기 때문으로 풀이된다. 다른 금속의 경우도 마찬가지로 디티존-사염화탄소 추출법을 사용하였을

때 구리와 같은 결과를 보여 주었다.

두 번째로 구리의 경우 색을 띠기 때문에 분광광도계를 이용한 선택적인 정량법의 가능성에 대한 실험을 하였다. 구리의 자유 이온은 수용액에서 물이 배워된 수화물의 형태로 존재한다. 여기에 아미노산을 여러 가지 비로 가하여 아미노산의 아미노기가 배워하게 되면 스펙트럼은 단파장 쪽으로 이동할 것으로 예상된다. 아미노산으로 proline을 사용하여 얻은 UV/VIS 스펙트럼을 살펴보면 분광학적 계열로부터 예상한 바와 같이 아미노산의 비가 증가함에 따라 600 nm 부근의 피이크가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 이 방법은 구리의 스펙트럼이 굉장히 넓은 영역에 걸쳐서 나타나므로 물이 배워된 피이크와 아미노산이 배워된 피이크의 분리가 완전하지 않아 겹쳐서 나타나며 피이크의 정밀한 분리에 의해 정량을 할 수는 있지만 오차가 클 것으로 예상되며 또한 실제 여러 가지 아미노산이 혼합된 용액에 적용하기에는 무리가 있는 것으로 생각된다.

세 번째 방법은 침전법을 이용하였다[15]. 일반적으로 분리의 목적으로는 수산화 이온과 황화 이온이 가장 좋은 것으로 알려져 있다. 인산 이온과 탄산 이온 및 옥살산 이온 등이 양이온의 침전제로 사용되기도 한다. 또한 dimethylglyoxime이나 8-hydroxyquinoline과 같은 유기 침전제를 사용할 경우도 있지만 전자는 니켈 이온에 선택적이고 후자는 양이온에 따라 넓은 범위의 용해도 곱을 가질 뿐만 아니라 pH를 세밀하게 조절해야 하는 단점이 있다.

침전법을 이용할 때 주의해야 할 점은 전술한 바와 같이 침전 반응과 아미노산 착물화 반응은 경쟁 반응이므로 용해도적 상수의 값이 중요한 변수로 작용하며 또한 아미노산 착물의 안정도를 고려하여 알칼리성 분위기에서 침전이 이루어져야 한다는 것이다. 몇 가지 무기 침전제의 용해도적 상수를 Table 4에 나타내었다.

인산 이온을 침전제로 사용하였을 때 생기는 화합물의 pK_{sp} 값이 너무 크며 따라서 아미노산에 의해 착물을 이룬 부분까지도 침전을 만드는 것으로 확인되었다. 탄산 이온과 수산화 이온은 둘 다 적당한 것으로 조사되었지만 안정한 아미노산 착물을 만들기 위해 알칼리성으로 만들어야 하기 때문에 수산화 이온이 가장 적합하다는 결론을 내렸다.

1 M 금속염과 각각의 1 M 농도의 아미노산 용액을 1:0, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5(Pb의 경우 1:7 까지)의 비율로 혼합하였다. 여기에 pH 9.8 borax 완충용액 5 mL를 가한다. 착물이 충분히 만들어 지도록 1시간 동안 교반한 후에 2.5 M NaOH 1mL를 천천히 가한다. 교반하면서 침전이 충분히 만들어지면 원심분리 방법으로 침전을 제거한다. 여액을 calmagite를 지시약으로 하여 0.1 M EDTA 용액으로 적정

Table 4. The solubility product of selected compounds (25 °C)

Compounds	pK_{sp}^a
$Cd(OH)_2$	13.6
$Cr(OH)_3$	30.2
$Cu(OH)_2$	19.7
$Pb(OH)_2$	14.9
$Hg_2(OH)_2$	23.7
$Hg(OH)_2$	25.5
$Zn(OH)_2$	16.9
$CdCO_3$	11.3
$CuCO_3$	9.9
$PbCO_3$	13.1
Hg_2CO_3	16.1
$ZnCO_3$	10.8
$Cd_3(PO_4)_2$	32.6
$Cu_3(PO_4)_2$	36.9
$Pb_3(PO_4)_2$	42.1
Hg_2HPO_4	12.4
$Zn_3(PO_4)_2$	32.0

^aLange's handbook of chemistry, 13th ed.

하였다. 이렇게 해서 구한 농도를 착물화한(immobile) 금속 농도로 하고 아미노산을 넣지 않은 금속염의 용액을 가지고 total 금속 이온의 농도를 결정하였다. 구한 농도 값을 식 1에 대입하여 각 금속이온의 안정화도를 구하였다. 1 M의 Cd과 proline을 가지고 실험한 결과 Cd의 proline에 대한 비율이 1:0에서 0%, 1:1에서 24.5%, 1:2에서 57.8%, 1:3에서 92.2% 1:4에서 99.0%, 그리고 1:5의 비율에서 100%의 안정화도를 얻었다.

그러나 $Pb(NO_3)_2$ 의 경우는 borax 완충 용액을 사용하였을 때 납의 borate 화합물의 침전이 생긴다. 따라서 완충용액을 사용하지 않고 그냥 2.5 M NaOH를 가지고 침전을 얻었다. 1 M의 Pb와 glycine을 가지고 실험한 결과는 다음과 같다. Pb의 glycine에 대한 비율이 1:0에서 0%, 1:1에서 3.0%, 1:2에서 29.7%, 1:3에서 51.5%, 1:4에서 69.3%, 1:5에서 94.1%, 그리고 1:7의 비율에서 100%의 안정화도를 얻었다. 납의 경우 전반적으로 Cd의 경우에 비해 전반적으로 낮은 안정화도를 보여주고 있다. 미량 분석에 대비하여 Pb와 glycine을 모두 0.1 M 농도로 만들어 같은 실험을 반복하였다. 2.5 M NaOH를 그대로 사용하면 침전이 만들어지지 않는 현상이 일어났다. $[Pb(OH)_4]^{2-}$ 의 수용성의 화합물이 만들어지는 것으로 추정되며 이 경우는 pH 조절이 중요하다는 것을 알게 되었다.

Cu의 경우는 본래 가지고 있는 색이 진하여 적정에 방해 를 주기 때문에 Cu와 alanine을 모두 0.1 M 농도로 만들어 사용하였다. 그리고 지시약은 murexide를 사용하였다. 이렇

게 구한 결과는 다음과 같다. Cu의 alanine에 대한 비율이 1:0에서 0%, 1:1에서 5.4%, 1:2에서 30.7%, 그리고 1:3에서 100%의 안정화도를 보여준다. Cu의 실험 결과에서 알 수 있었던 것은 아미노산의 양이 충분하지 않았을 때는 Cu(OH)₂의 높은 pK_{sp} 값이 영향을 많이 주지만 아미노산의 양이 충분할 때는 Cd과 Pb과는 달리 안정한 착물을 형성한다는 것이다. 이것은 서론에서 밝힌 바와 같이 Cu는 주로 아미노산의 질소에 의해 영향을 많이 받으며 질소를 통해 배위를 할 때 안정한 착물을 만드는 경향성이 있다. 따라서 아미노산과 전이금속인 Cu, 그리고 아미노산과 후전이 금속인 Cd, Pb과의 착물 형성의 형태가 다를 것으로 예상할 수 있으며 전자가 더 안정한 착물을 형성하는 것으로 생각할 수 있다.

그러나 Cr⁶⁺의 경우에는 아미노산을 가했을 때와 가하지 않았을 때의 스펙트럼 차이가 거의 없는 것으로 보아 아미노산과 착물을 이루지 않는 것으로 결론을 내리고 Cr⁶⁺ 대신 Cr³⁺를 사용하여 실험을 하였다.

3.2 복합 아미노산-금속 간의 안정화도

예비실험은 1 M 농도의 Cd, Pb, Cu와 proline, glycine, alanine을 가지고 실험하였지만 실제 오염된 토양의 농도와 가깝게 실험하기 위해 보다 묽은 농도인 0.1 M의 금속 염의 용액과 0.1 M 농도의 복합 아미노산 용액을 조제하여 실험을 하였다. 닭털의 가수분해 결과로 얻어진 아미노산에 주로 함유된 아미노산의 농도는 glycine이 27.7%, alanine이 17.1%, 그리고 proline이 11.1%로 들어 있는 것으로 분석되었으며 따라서 조제한 복합아미노산의 성분비율 위와 같은 비로 맞추어 0.1 M 농도가 되게 만들어 실험하였다. 최적 pH를 구하기 위해 pH 12-13 또는 필요한 경우에 pH 14까지 pH를 변화시켜 실험을 하였다.

Table 5는 pH의 변화에 따른 Cu-복합 아미노산 착물의 안정화도를 나타낸 것이다. 이 경우는 Cu와 복합아미노산 착물의 최대 안정화도는 1:3에서 얻을 수 있었으며 alanine

Table 5. Immobility of Cu complex with mixed amino acids by hydroxide precipitation

The ratio of Cu to amino acids	Immobility, % (equation 1)		
	pH 12	pH 13	pH 14
1 : 0	0	0	0
1 : 1	17.7	18.9	15.3
1 : 2	63.1	63.2	60.8
1 : 3	100	100	98.0
1 : 4	95.7	99.8	99.3
1 : 5	94.8	100	98.4

Table 6. Immobility of Cr complex with mixed amino acids by hydroxide precipitation

The ratio of Cr to amino acids	Immobility, % (equation 1)	
	pH 12	pH 13
1 : 0	21.0	18.7
1 : 1	34.4	26.9
1 : 2	45.2	39.8
1 : 3	53.5	49.4
1 : 4	63.5	51.1
1 : 5	65.4	62.7

과의 예비실험에서의 경향성과 같다. 특징적인 것은 구리-아미노산 착물은 pH의 영향을 별로 받지 않음을 알 수 있었다.

Table 6에 Cr의 결과를 나타내었다. Cr³⁺를 가지고 실험하였는데 Table 4에 나와있는 Cr(OH)₃의 pK_{sp} 값이 다른 수산화물보다 월등히 높음에도 불구하고 아미노산이 전혀 들어가지 않은 1:0의 경우에도 완전히 침전으로 제거가 되지 않음을 보여주고 있다. 또한 Cr:아미노산의 비가 1:5에서도 60% 대의 안정화도를 보여주고 있다. pH 13에서 수산화 이온이 pH 12에서 보다 10배 많은 농도임에도 불구하고 1:0에서 안정화도가 0이 되지 않음을 보여주고 있다. 이에 대한 원인이나 이유는 아직 규명하지 못하고 있는 실정이다. 이 부분에 관하여는 좀 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다. pH 13에서 안정화도가 조금씩 낮은 값을 보이며 이 경우에 최적의 pH는 12인 것으로 결론을 내릴 수 있다.

Table 7은 Zn에 대한 결과를 나타내었다. Zn²⁺은 전자배치가 d¹⁰의 배치를 가지고 있어 전이금속의 범주에 들어가지는 않지만 종종 전이금속과 비슷한 착물을 만드는 것으로 알려져 있다. Cr의 경우와 마찬가지로 pH 12에서 더 나은 안정화도를 보여주고 있으므로 pH 14의 경우는 실험하지 않았다. 그러나 Cr의 경우보다 훨씬 높은 안정화도를 보이며 Zn:아미노산의 비에 비례하는 모양으로 완만하게

Table 7. Immobility of Zn complex with mixed amino acids by hydroxide precipitation

The ratio of Zn to amino acids	Immobility, % (equation 1)	
	pH 12	pH 13
1 : 0	0.3	0
1 : 1	11.2	6.1
1 : 2	26.6	16.7
1 : 3	53.7	27.1
1 : 4	87.3	52.9
1 : 5	90.8	88.3

Table 8. Immobility of Cd complex with mixed amino acids by hydroxide precipitation

The ratio of Cd to mixed amino acids	Immobility(%) (equation 1)		
	pH 12	pH 13	pH14
1 : 0	0	0	0
1 : 1	28.6	38.4	25.4
1 : 2	33.5	72.3	35.8
1 : 3	64.2	97.5	62.0
1 : 4	86.1	98.4	75.4
1 : 5	98.4	100	88.8

증가하고 있음을 알 수 있다.

Table 8에는 Cd에 대한 결과를 나타내었다. 최적 pH는 13인 것으로 조사되었으며 pH 12와 14에서는 낮은 값을 보여주고 있다.

Cu의 결과와 비교해 보면 Cu는 pH의 영향을 거의 받지 않는데 반해 Cd의 경우는 pH의 영향을 심하게 받는 것을 알 수 있었다. 이는 구리-아미노산 착물의 높은 안정도에 비교하여 Cd-아미노산 착물의 안정도가 더 낮기 때문으로 풀이된다. 따라서 Cd의 안정화를 위해서는 세심한 pH 조절이 필요하다.

수은의 경우는 다른 금속과 같은 방법으로 복합아미노산을 가했을 때 1:0의 경우만 노란색 침전을 얻었을 뿐 1:1에서 1:5까지의 비에서는 전혀 침전이 생성되지 않았다. 아미노산의 양이 많은 것으로 생각되어 수은:아미노산의 비를 1:0.2-1:1까지로 희석하여 다시 시험을 하였다. 이렇게 하여 얻은 결과를 Table 9에 나타내었다. 결과는 pH에 크게 영향을 받지 않았으며 1:0.6의 비에서 최대 안정화도를 얻을 수 있었다. 다른 금속의 1:3이나 1:5에서와 전혀 다른 1:0.6에서 최대의 값을 보이는 의미는 다른 금속:아미노산 착물과 전혀 다른 방식의 화합물을 생성하는 것으로 생각된다.

pH 12와 pH 13 조건에서 Cu, Cr, Zn, Cd과 복합아미노산과의 안정화도를 비교하기 위한 도시를 각각 Fig. 1와 2에 나타내었다. pH 12에서 Cu의 경우만 1:3의 비에서 최대 안

Table 9. Immobility of Hg complex with mixed amino acids by hydroxide precipitation

The ratio of Hg to mixed amino acids	Immobility(%) (equation 1)	
	pH 12	pH 13
1 : 0	15.1	13.7
1 : 0.2	27.3	26.9
1 : 0.4	64.1	63.3
1 : 0.6	100	100
1 : 0.8	104	91.9
1 : 1	100	90.0

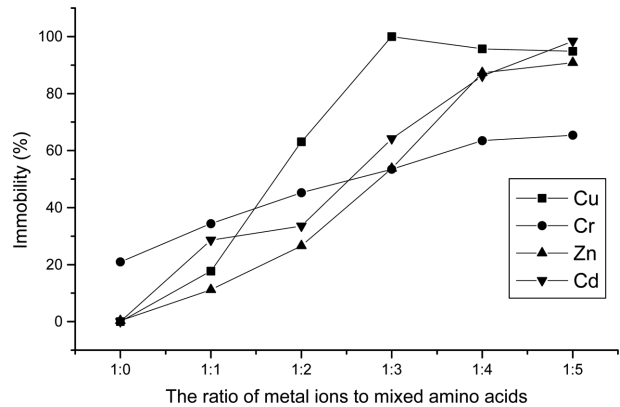


Fig. 1. Immobility(%) of Cu, Cr, Zn, and Cd complexes with mixed amino acids at pH 12.

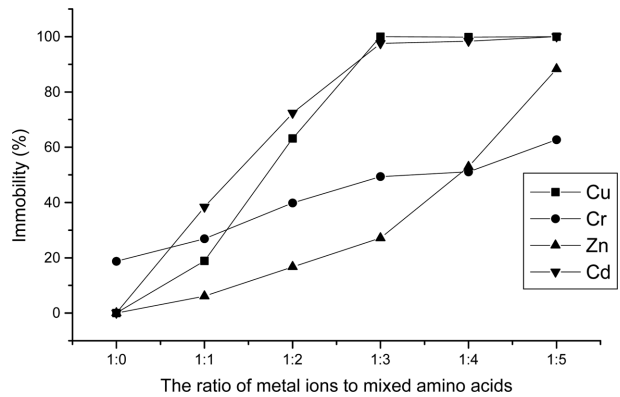


Fig. 2. Immobility(%) of Cu, Cr, Zn, and Cd complexes with mixed amino acids at pH 13.

정화를 나타냈고 이러한 양상은 pH 13에서는 Cu와 Cd에서 비슷하게 나타났다. pH 12에서 Cr과 Zn은 1:5까지 완만히 증가하는 양상으로 나타났지만 Zn은 오히려 pH 13에서 안정화도가 떨어지는 것으로 조사되었다. 두 pH 모두에서 Cr은 안정화도에 문제를 보이는 것으로 나타났다.

3.3 조제된 아미노산과 가수분해 아미노산의 실제 토양에의 적용

이와 같은 기초 연구를 통해 각각의 유해 원소의 수산화이온 침전법의 최적 조건을 확립하였으며 이를 바탕으로 하여 실험 부분에서 언급한 인공 토양에 대한 아미노산 처리 실험을 수행하였다. 유해원소를 spiking하여 조제한 인공토양 10g에 복합아미노산 0.1 M 1mL, 0.01 M 1mL, 0.001 M 1mL를 각각 처리하고 pH를 11 부근으로 맞추어 각각 1시간 씩 교반하여 착물 형성이 잘 되도록 시간을 주었다. 그리고 다시 pH를 12와 13으로 처리하여 여과와 원심분리를 통해 최종 부피를 100 mL로 하여 유도결합플라즈마 방출 분광법으로 분석하였다. 이렇게 하여 얻은 분석결과를 Table

Table 10. The immobility(%) of metal ions in spiked soil after treatment with mixed and hydrolyzed amino acids

Amino acids	Elements					
	pH	Cd	Hg	Cr	Cu	Zn
0.1 M Mixed amino acids	12	14.6	47.6	85.0	83.5	34.2
	13	11.4	43.4	84.5	84.1	31.3
0.01M Mixed amino acids	12	54.5	50.2	17.1	9.6	22.2
	13	58.0	48.8	17.8	11.6	32.5
0.001M Mixed amino acids	12	16.5	73.7	62.5	1.3	48.0
	13	16.0	75.2	61.7	1.5	47.2
0.1M Hydrolyzed amino acids	12	50.1	24.0	75.3	81.5	30.2
	13	51.8	23.3	77.5	80.9	29.0
0.01M Hydrolyzed amino acids	12	31.6	79.7	70.9	4.5	24.5
	13	31.4	81.0	72.3	4.4	23.2

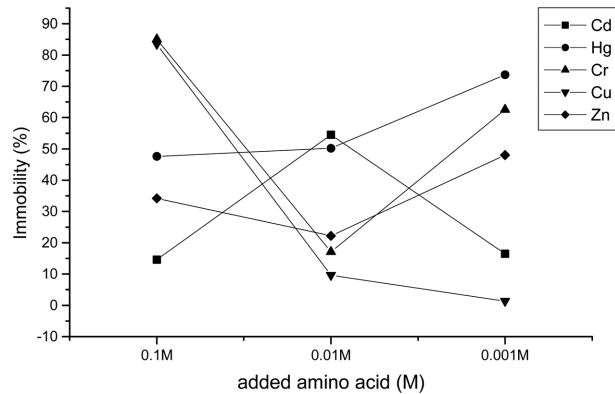


Fig. 3. The immobility(%) of metal ions in spiked soil after treatment with mixed amino acids at various concentrations.

10에 요약하였다.

pH의 효과는 뚜렷하지 않으며 따라서 pH 12에서의 안정화도를 Fig. 3에 도시하였다. 예상했던 바와 같이 전이금속인 Cu와 Cr은 복합아미노산의 농도가 진할수록 더 안정화되는 경향을 보이지만 Hg은 아미노산의 농도가 묽을수록 안정화가 커지는 경향을 보였다. Cd 그리고 Zn은 아미노산의 농도에 따른 일정한 경향성이 없는 것으로 보인다.

닭털을 가수분해하여 제조한 아미노산으로 처리한 분석 결과도 Table 10에 같이 나타내었다. 전반적으로 아미노산 시약을 가지고 조제한 복합아미노산과 경향은 비슷하나 약간씩 낮은 안정화도를 보여주고 있다. 이러한 이유는 가수분해 제조 당시에 들어간 여분의 염기(암모니아)가 영향을 줄 것으로 생각되나 토양에 의한 유해 원소의 흡착 등 결과에 영향을 주는 요인이 많아 단정지를 수는 없다. 토양에 의한 흡착을 고려하더라도 Hg, Cr, Cu에 대해서는 성공적인 안정화도를 얻을 수 있었으며, Cd과 Zn은 중간 정도의 안정화도를 얻는 데에 그쳤다.

4. 결 론

아미노산을 중금속 안정화제로 사용했을 때 안정화된 금속 이온과 자유 금속이온을 구분하여 분석하는 방법은 수산화 이온 침전법이 가장 적당한 것으로 조사되었다. 닭 털 폐기물을 가수분해 하여 얻은 아미노산을 사용하기 위해 우선 아미노산 성분비를 비슷하게 한 복합 아미노산을 조제하여 각 금속이온에 해당하는 최적의 pH 조건을 확립 하였다. 이를 토대로 복합 아미노산과 가수분해 아미노산을 실제 토양에 사용하여 금속이온의 안정화도를 구한 결과 Hg, Cr, 그리고 Cu는 성공적인 안정화도를 얻은 반면에 Cd과 Zn은 중간 정도의 안정화도를 얻었다. 묽은 농도에서 Pb은 수용성 수산화물을 만드는 것으로 조사되었다.

참고문헌

환경처 (1991) 환경오염공정시험방법, 환경처 고시 제91-85호, 서울.

Adams, T. L. M. (1990) *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4110.

Adams, T. L. M. (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 812.

Criado, J. J., Rodriguez-Fernandez, E., Garcia, E., Hermosa, M. R. and Monte, E. (1998) *Journal of Inorganic Biochemistry*, 69.

El-Maraghy, S. B., El-Shetary, B., Salib, K. A. R., El-Moez, M. S. and Stefan, S. L. (1986) *Orient. J. Chem.*, 2, 72.

El-Shetary, B., El-Stefan, S. L., Zidan, F. and Moez, M. S. (1986) *J. Chin. Chem. Soc.*, 33, 41.

Foth, B. (1972) *Cancer Res.*, 32, 804.

Gatlin, C. L., Turecek, F. and Vaisar, T. (1995) *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 3637.

Gockel, P., Gelinsky, M., Voqler, R. and Vahrenkamp, H. (1998) *Inorganic Chem. Acta*, 15, 272.

Hulchens, T. W., Alfen, M. and Rapid, H. (1992) *Commun. Mass Spectrum*, 6, 469.

Orlando, T. L. M. and Adams, R. C. (1991) *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 3668.

Sabolovice, J. and Liedl, K. R. (1999) *Inorg. Chem.*, 38, 2764.

Skoog, D. A., West, D. M. and Holler, F. J. (1992) *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th Ed., Saunders College Pub.

Stefan, S. L. (1994) *J. Therm. Anal.*, 42, 1299.

U.S. Environmental Protection Agency (1986) "Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Method", Report No. SW-846, EPA, Washington, DC..