

## 중금속 제거를 위한 흡착제로서 생물산업 폐기물의 재활용

장재선 · 이제만\* · 김용희\*

가천길대학 보건행정과, 인천광역시 보건환경연구원\*

## Recycling of Biological Industrial Waste as an Adsorbent for Heavy Metals

Jae-Seon Jang · Jea-Mann Lee\* · Yong-Hee Kim\*

Dept. of Health Administration, Gacheon-Gil College, Incheon

\* Health and Environment Research Institute, Incheon

### Abstract

The removal efficiency of heavy metals by chitosan complex isolated from biological industrial waste was investigated through laboratory experiments. The results of the study are as follows. The adsorption kinetics of heavy metals were reached the equilibrium adsorption in approximately 30 minutes and the removal efficiency were showed 70.7~97.4%. The effect of temperature on heavy metals adsorption by chitosan complex shows that as the temperature increased, the amount of heavy metals adsorption per unit weight of chitosan complex increased. The correlation between amount of heavy metals adsorption per unit weight of chitosan complex and temperature were obtained through the coefficient of determination( $R^2$ ).  $R^2$  values were 0.75( $p<0.05$ ), 0.99( $p<0.05$ ) and 0.98( $p<0.05$ ) in Hg, Mn, and Zn, respectively. The injected chitosan complex in which 0.1 g was adsorpted highly and the removal of heavy metals was found to have the best removal efficiency. A linearized Freundlich equation was used to fit the acquired experimental data. As a result, Freundlich constants, the adsorption intensity( $1/n$ ) was 0.5564, 0.4074, 0.5244 on the Hg, Mn, Zn, respectively. And the measure of adsorption( $k$ ) was 2.2144, 1.6963, 2.0792 on the Hg, Mn, Zn, respectively. So, it was concluded that adsorption of heavy metals by chitosan complex is effective.

### I. 서 론

중금속은 주로 각종 공장의 폐수로부터 환경에 유입되는데 산업화의 진행과 더불어 폐수 배출량도 해마다 증가하고 있으며, 또한 환경 내에 잔류하여 먹이연쇄를 통해 인체에 치명적인 해를 유발

시키는 환경오염물질이다<sup>1)</sup>. 그 중 수은은 체내에 들어가게 되면 신장, 간장, 비장 등에 축적되어 기능을 손상시킬 뿐 아니라 다른 중금속에 비해 뇌관문을 쉽게 통과하기 때문에 폭로된 후 시간이 지나감에 따라 뇌에 축적되는 수은량이 증가함으로 인하여 중추신경계 기능에 커다란 손상을 끼치

게 된다. 따라서 아세트알데히드 합성 촉매로 사용된 메틸 수은이 수중에 오염되어 어패류를 거쳐 사람에게 수은중독을 일으켰던 이른바 미나마타 병(Minamata disease)은 이의 대표적인 예이다. 미나마타 병의 주 증상은 뇌피질부의 위축을 일으켜서 손가락, 입술, 혀 등의 마비와 언어 및 보행장애를 수반하며, 연하곤란 및 청각과 시각의 장애를 일으킨다. 물론 이 때 다른 합병증이 수반하면 생명을 잃게 되는 수가 있다. 이 때 알킬 수은은 임신부의 태반을 통해서 태아로 이행되어 선천성 뇌성마비를 일으키거나, 혹은 염색체를 변이시켜 돌연변이에 의한 기형아의 출산도 유발할 수 있다고 보고하고 있다<sup>2)</sup>.

망간은 인체의 탄수화물, 지방대사, 성장에 관여하는 미량 필수원소로서 합금, 건전지, 전선, 유리, 염료, 사료제 등에 널리 사용되고 있으며, 공업용으로 사용하는 건전지 제조 화학공장에서 대량 흡입에 의한 폐렴 등의 기관지이상 등의 보고가 있고, 최근에는 망간중독으로 인한 파킨슨병이 국내에서도 보고되고 있다<sup>3)</sup>. 아연은 필수 영양 원소로 환경에 널리 분포하므로 대부분의 식품, 물, 대기 등에 존재한다. 또한 체내에서 구리와 함께 생화학작용의 필수성분으로 작용하여 인체의 세포분열, 핵산 대사에 관여하는데, 결핍시 다양한 임상증상을 나타낸다. 아연은 독성이 낮고 효율적으로 생리적 평형조절을 하기 때문에 먹는 물이나 음식으로부터 만성적으로 아연에 중독이 되어도 인간에게 위험은 적은 것으로 알려져 있으나 발열, 구토, 복통 및 설사와 같은 증세를 일으킨다고 보고하고 있다. 또한 만성중독의 증상은 심한 경우에는 납중독과 유사하다는 보고가 있으며, 발암의 소인으로도 알려져 있다<sup>4)</sup>. 이에 우리나라에서는 수질환경기준 및 폐수배출허용기준을 마련하여 대부분의 중금속이 환경 중으로 유입되는 것을 규제하고 있다<sup>5-6)</sup>. 따라서 이러한 규제대상물질을 배출하는 기업에서는 폐수처리시설에 많은 비용을 투자하게 되고, 이에 따라 기업에서는 이러한 폐수처리시설 설비에 따른 경제적인 부담을 갖게 되어 보다 경제적이고 효율적인 처리방법이 요구된다<sup>7)</sup>.

수중의 중금속들은 용해 또는 불용성 상태로 존재하거나 유기금속상태, 침전 또는 흡착된 형태로

존재하고 있다. 이와 같이 다양한 형태로 존재하는 중금속을 처리·제거하기 위해서는 적당한 상태로 변형을 시키든지, 아니면 그 상태대로 처리할 수 있는 방법을 선택해야만 한다. 일반적으로 알려진 중금속의 처리방법으로는 침전법, 흡착법, 이온교환법, 역삼투압법 등이 있다. 침전법은 일반적으로 가장 많이 이용되고 있는 방법으로서 주로 석회석  $[Ca(OH)_2]$ 을 이용하여 중금속을 침전 제거시키는 처리방법이다. 이 방법은 비용이 적게 들어 경제적인 이점이 있으나 용해도가 pH에 민감하여 좁은 범위의 최적 pH를 벗어날 경우 다시 용해되는 경우가 있다. 흡착법은 고농도의 중금속 처리에는 효과적이거나 처리비용이 많이 소요되는 단점이 있다. 이온교환법은 단일 또는 특정 성분을 제거하는데는 그 효과가 부적당한 방법으로 알려져 있다. 그 외 역삼투압법은 중금속 처리에 탁월한 효과가 있으나 불순물이 있으면 fouling 또는 clogging이 일어나며 역시 고가의 처리비용이 소요되어 산업체에서 일반화되지 못하고 있는 실정이다<sup>8)</sup>.

곰팡이 균사체를 끓는 진한 알칼리 용액으로 추출하면 단백질과 알칼리에 녹는 지질 및 glucan을 제거함으로써 직접 chitosan 복합물을 얻을 수 있다<sup>9)</sup>. 또한 곰팡이 균사체로부터 분리해 낸 chitosan 복합물은 그 자체로도 폐수에서 높은 응집 효과가 있는 것으로 보고되고 있는 바<sup>10)</sup> 생물산업에서 이용되고 버려지는 곰팡이 균사체 폐기물로부터 chitosan 복합물을 분리하여 흡착제로 활용 가능성을 검토함으로써 폐기물 재활용과 환경 보존 및 폐수처리 비용 절감이 기대되어진다.

따라서 본 연구에서는 생물산업 폐기물로부터 chitosan 복합물을 분리하고, 분리된 chitosan 복합물에 의한 중금속의 흡착 실험을 실시하여 흡착제로서의 이용 가능성을 검토하기 위한 기초자료를 제공하는데 그 목적이 있다.

## II. 재료 및 방법

### 1. *A. oryzae* mycelium으로부터 chitosan 복합물의 분리

*A. oryzae* mycelium 30 g을 분해 flask에 넣고

wet cell : solvent의 비율을 1:10으로 40%(w/w) NaOH로 120°C에서 1시간 추출하였다. 이를 증류수로 세척액이 중화될 때까지 수세한 후 감압 여과하여 48시간동안 동결 건조시켜 chitosan 복합물을 얻었다<sup>10)</sup>.

## 2. 분리한 chitosan 복합물에 의한 중금속의 흡착 실험

### 1) 실험재료

본 실험에 사용한 흡착제는 *A. oryzae* mycelium으로부터 분리한 chitosan 복합물이었다. 흡착 실험을 위해 시료를 200 mesh sieve로 거른 후 항온건조기(Precision Scientific Co.)에서 105°C로 항량이 될 때까지 건조시킨 후에 데시케이터에 보관하면서 실험재료로 사용하였다.

### 2) 시약

실험에 사용한 수은 용액은 일본 Kanta Chemical사, 아연과 망간 용액은 Wako Chemical사의 원자흡광 분석용 표준용액(1,000 ppm)을 사용하였다.

### 3) 분석방법

실험에 사용한 기기는 중금속 중 수은은 Mercury analyzer(Model SP-3A, Nippon Instrument Co., Ltd., Japan)을, 아연과 망간은 Flame atomic absorption spectrophotometer (AA, Model Spect. 800, Varian, Australia)를 이용하여 분석하였다.

### 4) 실험방법

중금속의 농도를 약 10 ppm으로 희석한 용액 40 ml를 100 ml의 삼각 flask에 취한 후 chitosan 복합물을 넣고 일정속도로 shaking water bath (D7 SK, 1740S, 동양기계)를 이용하여 시간별, 온도별, chitosan 복합물의 주입량별 농도를 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 흡착 반응속도론

반응시간에 따른 중금속의 흡착 제거율을 실험하기 위하여 중금속인 수은, 망간, 아연의 농도가 약 10 mg/L인 용액 40 ml에 각각 chitosan 복합물 0.1 g을 넣고 반응시간 3분, 5분, 10분, 30분, 60분, 120분으로 변화시키면서 실험한 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 중금속이 수분내에 쉽게 chitosan 복합물의 흡착 부위에 흡착되었으며 망간을 제외한 수은, 아연은 반응 30분 이후부터 흡착평형에 도달하였다. 이러한 실험 결과로부터 흡착시 반응시간에 따른 영향은 약간의 차이가 있으나 chitosan 복합물에 의한 중금속의 흡착은 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 부유상태에서 흡착제에 의한 중금속의 흡착이 수분 내지 수시간 내에 일어난다는 다른 연구 결과들과도 일치하였다<sup>11)</sup>.

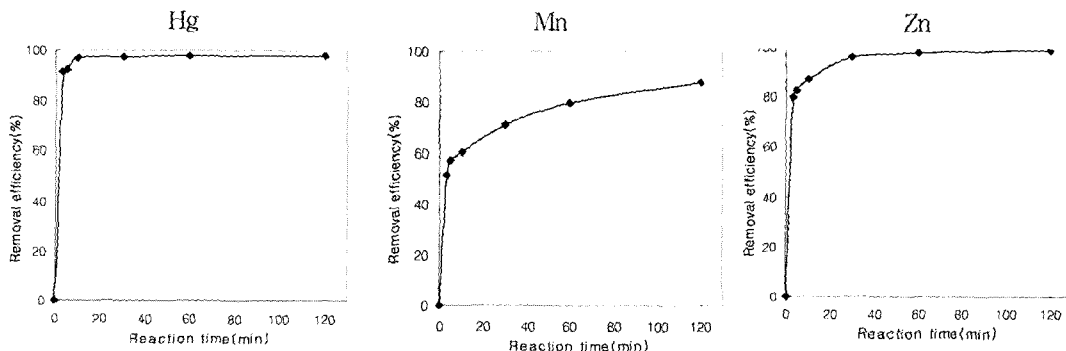


Fig. 1. Adsorption kinetics of heavy metals by chitosan complex.

## 2. 온도의 역할

반응온도가 chitosan 복합물의 중금속 제거 효율에 미치는 영향을 실험한 결과는 수은은 30℃에서 97.4%, 40℃에서 97.4%, 50℃에서 97.4%로 나타났으며, 망간은 30℃에서 70.7%, 40℃에서 81.3%, 50℃에서 88.6%로 나타났으며, 아연은 30℃에서 95.8%, 40℃에서 96.9%, 50℃에서 98.7%로 나타났다. 본 실험 결과 중금속이 온도변화에 따라 chitosan 복합물로 흡착되는 양상은 그 영향은 작지만 온도가 증가함에 따라 흡착정도도 증가하는 경향을 보였다. chitosan 복합물에 의한 중금속의 흡착 제거율은 수은은 온도 변화에 따라 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나, 망간, 아연은 온도가 증가함에 따라 흡착률이 약간 증가하였다. 이는 물리적 흡착의 경우 낮은 온도에서 흡착이 잘 일어난다고 알려진 것과 상반된 결과를 나타내었다. 이는 물리적 흡착 뿐만 아니라 화학적 또는 복합적 mechanism에 의해 흡착 제거율이 달라지는 것으로 생각된다<sup>13)</sup>.

Fig. 2는 각 중금속별 온도변화에 따른 흡착 제거되는 것의 상관관계를 알아보기 위해 x축에 온도, y축에 단위중량 당 chitosan 복합물에 흡착 제거되는 중금속의 양으로 하여 직선의 회귀방정식을 구하였다. 따라서 온도와 각 중금속의 흡착 제거에 대한 상관관계는 수은인 경우 5% 유의수준에서  $y = 0.005x + 97.267$ , 결정계수  $R^2 = 0.75$ 로 나타났으며, 망간인 경우 5% 유의수준에서  $y = 0.8885x + 43.823$ , 결정계수  $R^2 = 0.99$ 로 나타났으며, 아연인 경우 5% 유의수준에서  $y = 0.1434x +$

$90.099$ , 결정계수  $R^2 = 0.98$ 로 높은 상관관계를 나타내어 온도변화에 따라 중금속물질의 흡착현상을 잘 설명할 수 있다는 것을 의미한다.

## 3. 복합물 주입량에 따른 흡착 제거경향

Chitosan 복합물을 0.01 g에서 0.5 g까지 변화시키면서 초기 중금속의 농도를 약 10 mg/L로, 수용액의 부피를 40 ml로 고정하여 30분간 반응시켜 중금속의 흡착 제거 특성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 chitosan 복합물 주입량에 따른 중금속의 흡착 제거율을 살펴보면 수은인 경우 0.01 g은 59.8%, 0.05 g은 87.6%, 0.1 g은 97.4%, 0.2 g은 98.4%, 0.5 g은 99.2%로 나타났으며, 망간인 경우 0.01 g은 29.5%, 0.05 g은 39.7%, 0.1 g은 70.7%, 0.2 g은 94.1%, 0.5 g은 98.7%로 나타났으며, 아연인 경우 0.01 g은 70.8%, 0.05 g은 80.7%, 0.1 g은 95.8%, 0.2 g은 97.5%, 0.5 g은 97.5%로 나타났다. 본 실험 결과 chitosan 복합물 주입량이 증가할수록 제거효율이 증가한다는 이 등<sup>14)</sup>의 보고와 일치하였으며, 주입량을 증가시켜도 흡착효율은 직선적으로 증가하지 않았다. 즉 chitosan 복합물의 증가에 따라 흡착율은 비례하지는 않지만 일정농도의 용액에 적절한 주입량의 사용이 효과적임을 고려하는데 chitosan 복합물의 주입량은 0.1g일 경우도 가장 효율적인 제거 효과를 나타내어 중금속의 제거에 적당하다고 할 수 있다.

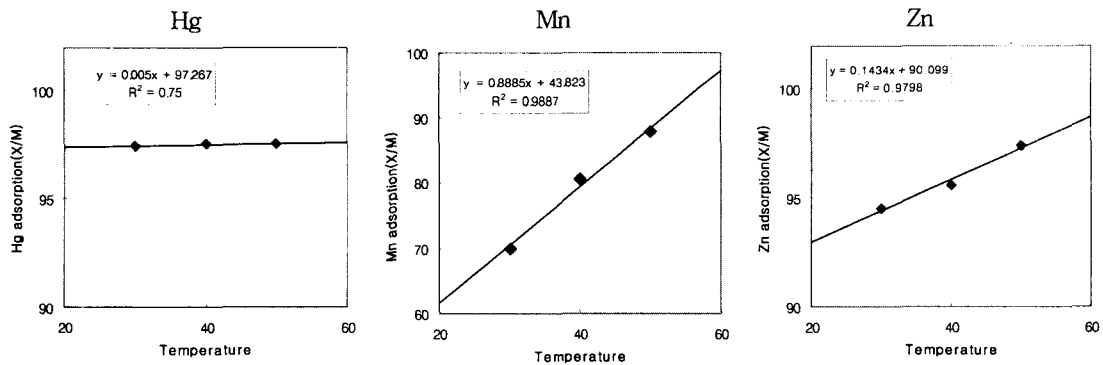


Fig. 2. Effect of temperature on heavy metals adsorption by chitosan complex.

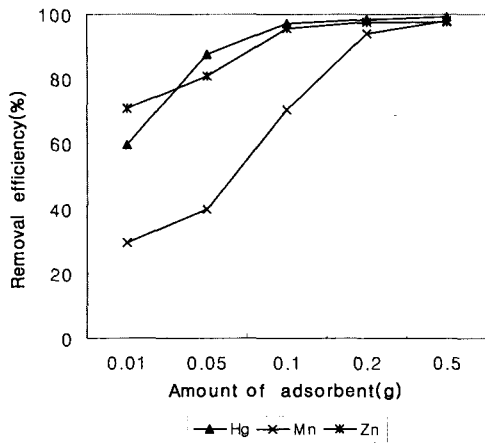


Fig. 3. Removal efficiency of heavy metals with the change of adsorbent weight.

#### 4. 등온흡착식

본 실험에서는 중금속인 수은, 아연, 망간의 농도가 약 10 mg/L인 용액에 chitosan 복합물을 투입하여 등온흡착 실험을 행하였다. 실험 결과는 Freundlich 등온흡착 방정식을 적용하였으며 그 식은 다음 (1)과 (2)와 같다.

$$\frac{X}{M} = K C_e^{1/n} \quad (1)$$

여기서 X/M : 단위중량의 흡착제에 흡착된 물질의 양(mg)

C<sub>e</sub> : 흡착이 일어난 후 용액 중의 흡착질의 평형 농도(mg)

K, n : 실험에 의해 구해지는 상수

이 식에서 나타난 상수들은 식(2)의 형태로 바꾸어서 log(X/M)과 logC<sub>e</sub>의 대수 graph로부터 구할 수 있다.

$$\log (X/M) = \log K + 1/n \log C_e \quad (2)$$

흡착등온식은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 각 plot간에 직선이 얻어져 Freundlich식에 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 그리하여 자료치의 분석은 최소자승법(least square regression analysis)으로 처리하여 그 결과를 Freundlich식에 적용시켜 구한 결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 보는 바와같이 수은인 경우 1/n은 0.5564, k는 2.2144로 등온흡착식은 X/M = 2.214 C<sub>e</sub><sup>0.56</sup>으로 나타났으며, 망간인 경우 1/n은 0.4074, k는 1.6963로 등온흡착식은 X/M = 1.696 C<sub>e</sub><sup>0.41</sup>으로 나타났으며, 아연인 경우 1/n은 0.5244, k는 2.0792로 등온흡착식은 X/M = 2.079 C<sub>e</sub><sup>0.52</sup>으로 나타났다. 또한 각 중금속에 대한 흡착상수인 K값을 비교해 본 결과 Hg>Zn>Mn의 순으로 나타나 수은에 대해 가장 큰 흡착능을 보였으며, 망간에 대하여 낮은 흡착능을 나타내었다.

일반적으로 등온흡착식에서 Freundlich의 흡착상수 k 값은 클수록, 1/n 값이 0.3~0.7의 범위 내에 포함되는 경우에는 흡착이 오래 지속되므로 효과적이며, 2이상인 경우에는 흡착이 매우 어렵다고 알려져 있다<sup>12)</sup>. 본 실험에서는 1/n이 0.4074~0.5564로 이 범위안에 포함되므로 흡착성이 양호한 것으로 평가되어 chitosan 복합물을 중금속 제거하는 흡착제로서의 적용이 가능하다고 할 수 있다.

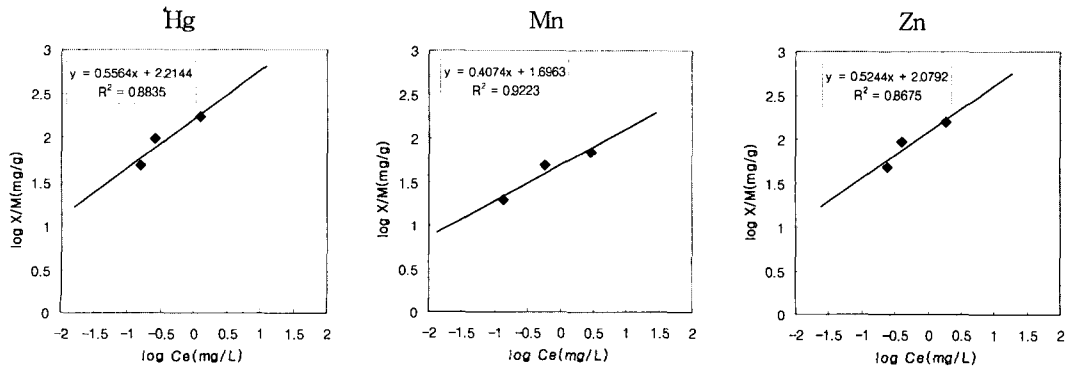


Fig. 4. Freundlich isotherm for adsorption of heavy metals on chitosan complex.

Table 1. Parameter for Freundlich isotherms equation of each heavy metals

Heavy metals	Freundlich's equation	Freundlich isotherms		
		1/n	k	r <sup>2</sup>
Hg	X/M=2.214 Ce <sup>0.56</sup>	0.5564	2.2144	0.8835
Mn	X/M=1.696 Ce <sup>0.41</sup>	0.4074	1.6963	0.9223
Zn	X/M=2.079 Ce <sup>0.52</sup>	0.5244	2.0792	0.8675

### IV. 결 론

본 연구는 생물산업 폐기물로부터 chitosan 복합물을 분리하였으며, 분리된 chitosan 복합물에 의한 폐수 중의 중금속의 흡착 제거 실험을 실시하여 흡착제로서의 이용 가능성을 검토하기 위한 기초자료로 삼고자 실시하였다.

1. *A. oryzae* mycelium으로부터 분리한 chitosan 복합물에 의한 중금속의 흡착 제거율은 반응시간이 경과할수록 증가하는 경향으로 나타났으며, chitosan 복합물의 흡착 부위에 중금속이 쉽게 흡착되었으며 망간을 제외한 수은, 아연은 반응 30분 이후 부터 흡착평형에 도달하였다. 이때의 chitosan 복합물에 의한 수은 흡착율은 97.4%, 아연 흡착율은 96.8%, 망간 흡착율은 70.7%로 나타났다.
2. 중금속이 온도변화에 따라 chitosan 복합물로 흡착되는 양상은 그 영향은 작지만 온도가 증가함에 따라 흡착정도도 증가하는 경향을 보였다. chitosan 복합물에 의한 중금속의 흡착 제거율은 수은은 온도 변화에 따라 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나, 망간, 아연은 온도가 증가함에 따라 흡착율이 증가하였다. 각 중금속 별 온도변화에 따른 흡착율을 결정계수 (coefficient of determination)로 알아본 결과 수은인 경우 R<sup>2</sup>=0.75, 망간인 경우 R<sup>2</sup>=0.99, 아연인 경우 R<sup>2</sup>=0.98로 높은 상관관계를 나타내어 온도변화에 따라 중금속의 흡착현상을 잘 설명할 있다는 것을 나타냈다.
3. Chitosan 복합물의 양이 증가할수록 중금속의

흡착 제거율은 증가하는 경향을 나타내고 있으나 일정농도 용액에 적정한 주입량의 사용이 효과적임을 고려하여야 하는데 본 연구 결과 chitosan 복합물 주입량은 0.1g일 경우에 가장 효율적인 제거 효과를 나타내고 있다.

4. 중금속의 평형농도(Ce)와 chitosan 복합물 당 중금속 흡착량(X/M)을 Freundlich식에 적용시켜 각 중금속의 흡착상수를 구한 결과 수은인 경우 1/n은 0.5564, k는 2.2144로 등온흡착식은 X/M=2.214 Ce<sup>0.56</sup>, 망간인 경우 1/n은 0.4074, k는 1.6963로 등온흡착식은 X/M=1.696 Ce<sup>0.41</sup>, 아연인 경우 1/n은 0.5244, k는 2.0792로 등온흡착식은 X/M=2.079 Ce<sup>0.52</sup>으로 나타나 분리된 chitosan 복합물을 중금속 제거하는 흡착제로서의 적용이 가능하다고 할 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. 환경부 : 환경백서. 1999.
2. George, L. W. Health effects of environmental pollutants. the C. V. Mosby Company. p.150-157, 1978.
3. 조남규외 : 식품중의 미량 금속에 관한 조사연구, 인천광역시 보건환경연구원보, 1997.
4. 문성명 : 산업재해, 직업병실태와 예방대책, 내외과학기술연구소, 1989.
5. 환경부 : 환경정책기본법. 법률 4257호. 2000.
6. 환경부 : 수질환경보전법. 법률 3889호. 2000.
7. 과학기술처, 1990, 산업폐수중 중금속처리기술에 관한 연구, 191-201.
8. 이성홍, 박상옥, 박상원 : 계겹질의 중금속처리에 관한 연구(I), 한국폐기물학회지. 10(3)

- :379-385, 1993.
9. Arcidiacono, S., Kaplan D. L. : Molecular weight distribution of chitosan isolated from *Mucor rouxii* under different culture and processing condition. *Biotech. Bioeng.* 39: 281-286, 1992.
  10. Muzzarelli, R. A. A., Tanfani F., Scarpini G.: Chelating, film forming and coagulating ability of the chitosan-glucan complex from *A. niger* industrial wastes. *Biotech Bioeng.* 22:885-896.1980.
  11. 이종은 : 천연 고령토의 폐수 중 납 흡착에 관한 연구. 한국환경위생학회지. 21(3):77-86. 1995.
  12. 양병수 : 용수 및 폐수처리, 동화기술, p.188-211. 1988.
  13. 김병화 : 국산제올라이트를 이용한 폐수 중의 중금속 제거에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 1987.
  14. 이한영, 강안수 : 당진산 점토의 중금속 흡착 특성에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 26(1): 49-54. 2000.