

Crab shell을 이용한 수중의 납 이온 제거에 관한 연구

안희경*, 박병운, 김동석
대구효성가톨릭대학교 환경과학과

1. 서론

인류가 납을 사용한 역사는 길다. 고대로부터 납을 제련하고, 심지어 식품 첨가물로 이용하기까지 했다. 페인트, 인쇄잉크, 플라스틱 착색제, 납축전지 등의 생산업체로부터 유출되는 납은 무기 납과 유기 납으로 나누며, 이들은 체내에 흡수되어 혈액, 피부, 근육, 뼈 등에 축적되어 여러 가지 병리 현상을 유발한다. 한국이나 일본 등의 동양에서는 납 문제가 심각할 정도는 아니지만 미국이나 유럽에서는 납에 의한 중독환자가 자주 발생하고 있으므로 납에 대한 규제가 동양보다 훨씬 엄격한 실정이다. 이는 한국의 경우 폐수중 유출 되는 납의 허용기준이 1 mg/l 인데 비해 미국에선 납의 허용기준이 0.1 mg/l인 것만을 보더라도 알수가 있다. 납을 함유한 폐수의 처리방법으로는 납을 난용성 염으로 형성시켜 분리 제거하는 방법, 흡착을 이용하는 방법, 전기 분해 방법, 이온교환수지를 사용하는 방법, 추출분리방법 등이 있다. 본 연구에서는 crab shell을 이용하여 수중의 납을 흡착· 제거하는 방법에 관하여 고찰하였다. 중금속 제거능이 뛰어난 crab shell은 식품 가공업체로부터 쉽게 구할 수 있을 뿐만 아니라, 구입비용도 매우 저렴한 장점을 가지고 있다. 공정에 이용하는데 있어서도 특별한 전처리가 필요 없고 조작이 쉬우며, 탈착에 의한 반복적 사용이 가능하다.

Table 1. Lead limits (mg/l) for uses in several nations

Nation	driking water	Uses domestic sewerage	wastewater
WHO	0.01	-	-
Korea	0.05	0.1	1
America	0.015	0.05	0.1
U.K	0.05	0.05	-
Australia	0.05	-	-
France	-	0.05	-

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 이용되어진 crab shell은 게 가공업체에서 발생하는 부산물로서 가공처리 과정 중에 홍게의 껍질 부분만 분리한 것으로 상온에서 건조시킨 후 20~40 mesh의 입자 크기로 분쇄하여 그대로 이용하였다. 실험에서 사용된 $Pb(NO_3)_2$ 용액은 초순수 증류수에 용해시켜서 0.1 mM~5.0 mM의 농도별 용액을 만들어서 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 납 이온 제거 실험

준비된 300 ml 삼각 플라스크에 납 이온 용액 250 ml을 넣은 후 0.25 g의 crab shell을 투입하여 잘 교반한 후 실리콘 마개로 밀봉하여 진탕배양기 속에서 납 이온 제거실험을 하였다. 이때, 진탕배양기 내의 온도를 30 °C로 고정하고 150 rpm에서 24시간 동안 반응시키면서 일정한 시간 간격으로 1.8 ml 씩 시료를 채취하여 10분 동안 원심분리시킨 후 상등액 1 ml을 시험관에 취하였다. 시료중의 중금속 농도는 원자흡광광도법 (Atomic absorption spectrometer)을 이용하여 분석하였다.

2.2.2. 전자현미경 관찰

납 제거 반응이 완료된 후 0.5 mM의 납 용액을 95 % 이상 흡착한 crab shell을 초순수 증류수로 3~4 차례 세척하고 건조기(40 °C~50 °C)에서 24시간 동안 건조시킨 후 투과전자현미경(Transmission Electron Microphotography : TEM)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microphotography : SEM)으로 crab shell의 내부와 표면의 납 축적 형태를 관찰하였다. 납이 흡착된 crab shell과 납이 흡착되지 않은 crab shell을 전처리과정을 거쳐서 포매하여 60 °C 건조기에서 24시간 중합시킨 후, ultramicrotome을 이용하여 0.35 μ m 크기로 섹션하여 탄소 코팅 처리된 200 mesh의 니켈 또는 구리로 된 격자 슬라이드에 고정시켜 투과전자현미경으로 관찰하였다. 주사전자현미경 관찰은 에탄올로 탈수하여 시료를 전처리한 후 완전히 건조시켜서 백금으로 코팅하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 초기 납농도

0.25g의 crab shell에서 초기 납이온 농도를 21 mg/l~207.2 mg/l의 범위로 변화시키면서 납의 흡착량에 미치는 초기 납 이온 농도의 영향에 대하여 살펴보았다. 초기 납의 농도가 21 mg/l에서는 2시간 이내에 평형에 도달했으나, 초기농도가 10배가 높은 207.2 mg/l에서는 평형에 도달하기까지 24시간이 소요되었다. 그러나 crab shell 단위 질량당 제거량을 비교해 보면 초기 농도가 21 mg/l에서는 납의 제거량이 20 mg/g이었고, 초기 농도가 207.2 mg/l의 경우에는 제거량이 207 mg/g으로서 제거량 또한 10배에 도달하였다. 즉, crab shell에 있어서의 납의 제거는 초기 농도가 높아짐에 따라 평형에 도달하는 시간도 길어지면서, 흡착제의 단위 질량당 제거량도 증가함을 알 수가 있었다.

3.2. 중금속 흡착 모델

생물흡착을 이용하여 중금속을 제거하는 연구에서 가장 광범위하게 사용되고 쉽게 선형화할 수 있는 두 가지 모델은 Langmuir와 Freundlich 모델이다. 본 연구에서는 중금속 제거를 위한 생물 흡착에서 crab shell의 납 이온 흡착능을 고찰하기 위하여 Langmuir와 Freundlich 모델에 적용시켜 본 결과 상관계수(r^2)가 Freundlich 흡착등온식의 경우에는 0.90이었고 Langmuir 흡착등온식의 경우에는 0.99이었다. 즉, crab shell에 있어서의 납 이온 흡착은 Freundlich 모델보다 Langmuir 모델에 더 적합한 것으로 나타났다 (Fig. 1).

3.3. 초기 납 이온 제거속도

생물을 이용한 중금속 흡착에서 평형에 관한 연구와 더불어 생물흡착제에 의한 중금속 흡착속도도 반드시 고려되어야만 한다. 흡착등온 모델은 중금속과 생물흡착제에 따라 제거 가능한 최대 흡착량과 금속에 대한 친화도를 제공하지만, 흡착과정을 공정에서 적용하고자 할 경우 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간 및 반응기의 크기를 결정하는 데 필요한 단위 시간당 흡착제의 중금속 제거량의 자료는 제공해 주지는 못한다. 그러므로 crab shell에 있어서의 초기 납 이온의 제거속도에 관해서도 고찰해 보았다 (Fig. 2).

3.4. 납 이온의 제거 효율

Crab shell이 납 이온과 12시간 동안 흡착 반응하였을 때 초기 농도별로 제거된 납 이온의 제거효율을 고찰한 결과, 초기 농도가 207.2 mg/l 이하에선 제거효율이 모두 97% 이상이었다. 그러나 초기농도가 414.4 mg/l 이상에선 제거효율이 60%를 밑도는 수준이었다.

3.5 전자현미경의 관찰

0.25 g의 crab shell을 24시간 동안 0.5 mM의 납 용액 250 ml와 흡착 반응 시킨 후의 납 이온에 의한 crab shell 내부의 변화 및 축적된 상태를 투과전자현미경을 통해 관찰하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 각각 투과전자현미경과 주사전자현미경의 분석결과를 나타내고 있다. Fig. 4, 5의 (a),(c)는 납 이온이 흡착되지 않은 crab shell을 나타내며, (b),(d)는 납 이온이 흡착된 후의 crab shell의 분석 결과로서 흡착 전·후의 뚜렷한 차이를 확인할 수가 있었다.

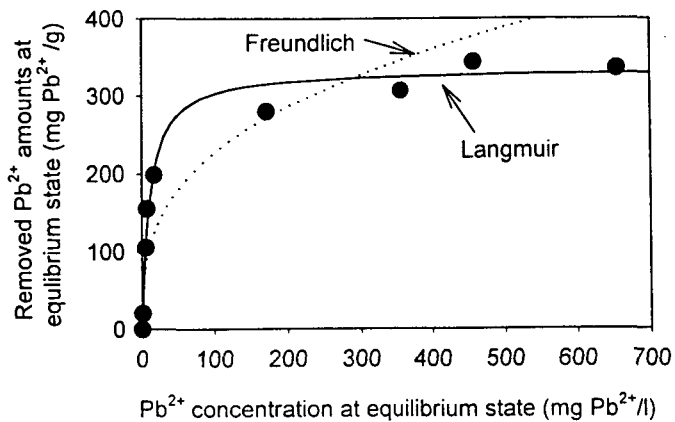


Fig. 1. Equilibrium isotherm of Pb²⁺ removal by crab shell.

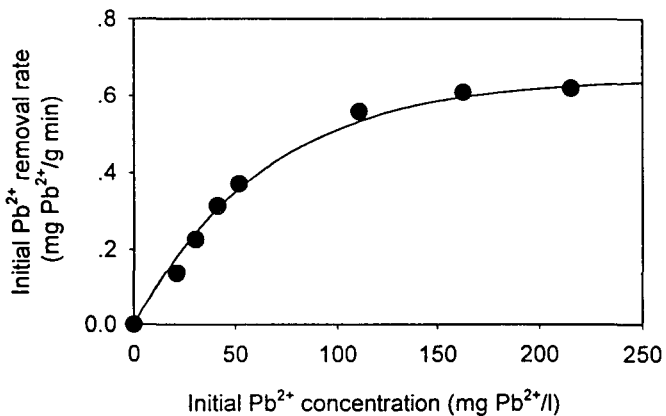


Fig. 2. Initial Pb²⁺ removal rates by crab shell.

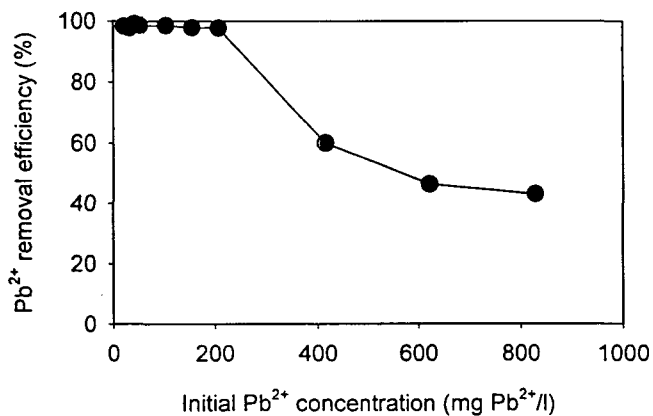


Fig. 3. Pb²⁺ removal efficiency of crab shell.

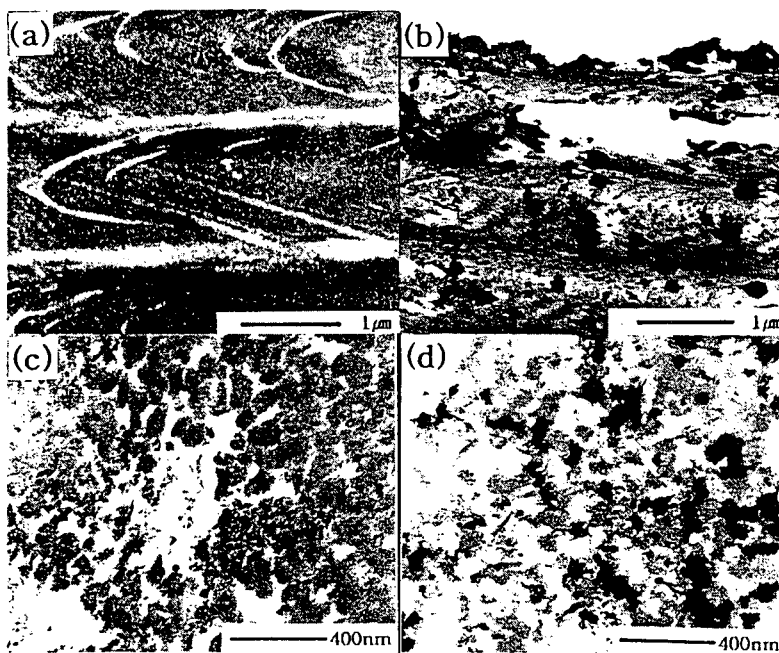


Fig. 4. Transmission Electron Microphotographs of crab shell before (a, c) and after (b,d) Pb²⁺ removal.

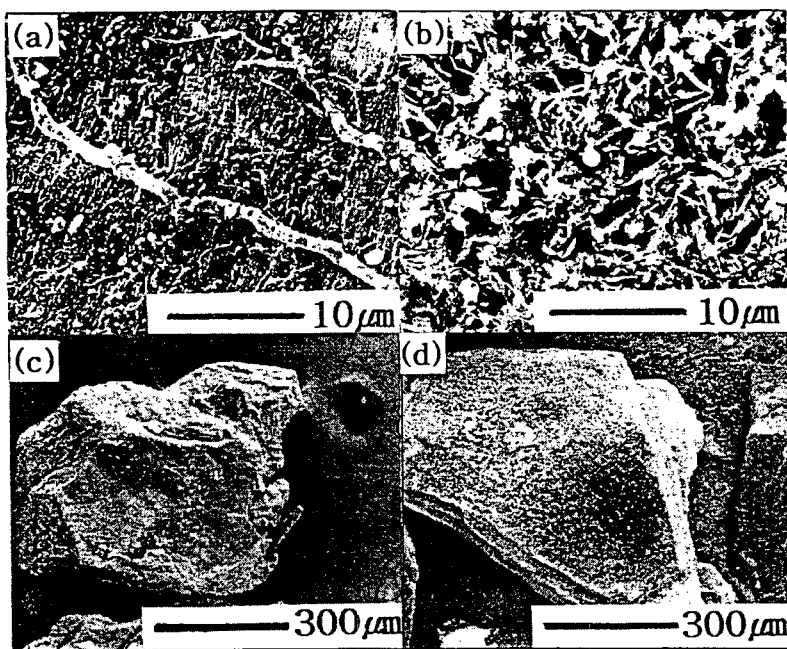


Fig. 5. Scanning electron Microphotographs of crab shell before (a, c) and after (b, d) Pb²⁺ removal.

4. 요약

1) Crab shell의 납 흡착 실험결과 Langmuir 흡착 등은 모델에 잘 적용되었으며 Q_{max} 은 335.4 mg/g이었다.

2) 12시간 흡착 반응시킨 후 초기 농도에 대한 납 이온 제거효율을 고찰한 결과, 초기 납 이온 농도가 207.2 mg/l 이하에서는 97 % 이상의 납 이온 제거 효율을 나타내었는데, 414.4 mg/l 이상에서는 제거효율이 60 % 이하로 감소하였다.

3) 납 이온 흡착 전과 흡착 후의 crab shell을 전자현미경으로 분석한 결과 crab shell의 표면과 내부의 변화를 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

- Suh, J. H., Yun, J. W., Kim, D. S. and Song, S. K., 1998, A comparative study on Pb^{2+} accumulation between *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans* by SEM (Scanning Electron Microscopy) and EDX (Energy Dispersive X-ray) analyses, Journal of Bioscience and Bioengineering, 87, 112-115.
- Lee, M. Y., 1997, Micro-precipitation of lead on the surface of crab shell particles, Process Biochemistry, 32, 671-677.
- Janson, C.E., Kenson R.E. and Tucker, L. H., 1982, Treatment of heavy metals in wastewaters, Environmental Progress, 1, 212-216.
- Scott, J. A. and Palmer, S. J., 1990, Sites of cadmium uptake in bacteria used for biosorption, Applied Microbiology and Biotechnology, 33, 221-225.
- Grosse, D. W., 1986, A review of alternative treatment processes for metal bearing hazardous waste streams, Journal of the Air Pollution Control Association, 36, 603-614.
- Reed, B. E. and Arunachalam, S., 1994, Removal of lead and cadmium from aqueous waste streams using granular activated carbon(GAC) columns, Environmental Progress, 13, 1.
- Blackwell, K. J., Singleton, I. and Tobin, J. M., 1995, Metal cation uptake by yeast: a review, Applied Microbiol Biotechnol. 43, 579-584.
- Veglio, F., Beolchini, F. and Gasbarro, A., 1996, Biosorption of toxic metals: and equilibrium study using free cells of *Arthrobacter* sp., Process Biochemistry, 32, 99-105.
- Kapoor, A., Viraraghavan, T. and Cullimore, D. R., 1999, Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*, Bioresource Technology, 70, 95-104.