대한위생학회지, 제22권 1호(2007)
Korean J. Sanitation, Vol. 22, No. 1, pp.29~35 (2007)

오미자를 이용한 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 이온들의 흡착

김관천†·김준태
*광주보건대학 행정학과

Adsorption of Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), and U(Ⅵ) ions using from Fruits of Schizandra Chinensis

Kwan-Chun Kim·Joon-Tae Kim*
†*Dept. of Environment Administration, Gwangju Health College, Gwangju 506-701,Korea*

Abstract

This study was examined adsorption ability of heavy metal Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), and U(Ⅵ) ion use of fruit from schizandra chinensis. The fruits of schizandra chinensis sample used breaking into fragments 50~100 mesh. The sample solution was mixed fruits of schizandra chinensis and heavy metal ion. Each heavy metal ion of into solution was quantum analysis with ICP-AES. As the result, each condition of maxium adsorption ability of heavy metal ion was high in the range of pH 5-7, adsorption time was about 15 minutes, and the optimum temperature was 100℃. The heavy metal ion was increased adsorption in order of increasing concentration and in ethanol solution better than in aqueous solution.

Key words : adsorption, heavy metal ion, schizandra chinensis

*Corresponding author E-mail : kimkc@ghc.ac.kr

Ⅰ. 서 론

산업의 발달로 오염 물질의 종류도 점차 다양해지고 있다. 특히 음용수중의 중금속 성분은 생체내에 축척될 뿐만 아니라 인간생존을 위협하는 공해물질로서 수질오염의 주요원인이 되는데 이러한 음용수중의 유해 중금속 성분을 제거하는 방법으로는 일반적으로 용존 이온을 수산화물 등으로 응집 침전시키는 응집 침전법, 흡착법, 및 이온교환법이 많이 사용되고 있으나, 응집침전법은 침전물을 완전히 침강시켜야 하므로 상당히 큰 침전층과 다량의 응집제가 필요한 단점이 있다[1,2].

이온교환 또는 흡착법에 있어서 활성탄, 실리카겔, 활성 알루미나 및 이온교환수지등이 널리 사용되고 있으나 가격이 고가이기 때문에 흡착처리능이 우수함에도 불구하고 특수한 경우에만 이용되고 있는 실정이다[3,4].

또한, 중금속으로부터 발생되는 환경오염은 인간의 산업 활동에 의한 것뿐만 아니라 수역의 생물학적인 변화, 강우량의 pH변화 및 다른 인자들에 의한 영향도 받게 된다[5]. 우리가 매일 마시는 식수나 음식을 만드는데 쓰이는 물은 우리의 건강과 밀접한 관계가 있다. 식수가 갖출 요건 중의 하나가 해로울 정도로 불순물이 과다하여도 안 되려니와 우리 몸에 필요한 미량의 광물질이 알맞게 포함되어 있어야 한다.

Randall등[6-8]은 수피 및 땅콩 껍질을 포르말린으로 처리하였을 때 중금속 흡착능이 증가함을 보고하였고, Kumar와 Dara[9]는 건조 분쇄한 양파껍질을 포르말린으로 처리하여 수중에서 여러 가지 중금속 이온의 제거 실험을 하였고, Kimura등[10,11]은 녹차 잎을 이용하여 실험한 결과 아민산류 및 카테킨류(탄닌) 성분들이 금속이온과 착염을 형성하거나 화학흡착에 의해 수중에서 중금속류를 포집 제거하는 능력이 있음을 밝혔다.

한편, 오미자는 폐와 신장보호에 특효한 것으로 알려져 있어 전통 한의학에서 치료약과 보약 재료로 이용되어 왔고[12], 최근에는 천연물 과학의 발달에 따라 각종 음료와 술등을 조제하여 지역특산품등으로 개발 중이다. 그래서 본 연구자들은 오미자에 카테킨류 성분이 포함되어있음[13]을 알고 오미자를 분말상태로 분쇄하여 중금속인 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ)[14], 그리고 이러한 중금속들과 공존할 수 있는 U(Ⅵ)[15,16]이온의 흡착능을 알아보기 위하여 pH, 흡착 평형 시간, 온도, 농도 및 용매의 변화에 따른 영향을 살펴보았다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 시약 및 기기

Uranium nitrate 는 Aldrich사, 그리고 lead nitrate, mercury nitrate, ethanol은 일반 시약을 그대로 사용하였으며, 흡착제로 이용한 오미자(국산)는 시중에서 구입한 것을 믹서기로 분쇄하여 50~100 mesh 정도로 분말을 만든 다음 100℃ oven속에서 1일간 건조 시킨 후 사용하였다. pH측정은 corning사의 pH meter 320의 카로멜 유리전극을, Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 이온은 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)Lab-test 710 형과 Coleman spectrophotometer (350-750 nm)을 각각 사용하여 정량하였다.

2. 실험방법

2.1. pH의 변화에 따른 영향

pH변화에 따른 흡착특성을 조사하기 위하여 염산 또는 묽은 수산화나트륨용액으로 pH를 조절하면서 $Hg_2(NO_3)_2$과

$Pb(NO_3)_2$ 및 $UO_2(NO_3)_2$을 각각 1, 10, 20 ppm으로 100 mL씩을 만들었다. 여기에 오미자 1 g씩을 각각 넣고 60℃에서 15분 동안 저은 후 5 mL씩을 채취하여, 여액에 남아있는 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 이온을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량분석 하였다.

2.2. 시간의 변화에 따른 영향

20ppm의 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 수용액의 100 mL를 pH 7.0이 되도록 조절하고, 60℃에서 1g씩의 오미자를 가하여 자석 젓게로 저으면서 1분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분마다 여액을 5 mL씩 취한 후 수은, 납, 우라늄 이온의 흡착 평형시간을 묽은 질산 매질에서 ICP-AES로 정량분석 하였다.

2.3. 온도의 변화에 따른 영향

금속 이온의 흡착력이 가장 좋은 pH 7.0으로 농도를 고정시킨 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 수용액에 100 mL에 오미자 1 g씩을 가하고 20~100℃로 조절하면서 각각 15분씩 자석 젓게로 저은 후 금속 이온들이 오미자에 흡착 되도록 하여 위와 같은 방법으로 온도에 따른 흡착율을 조사하였다.

2.4. 금속이온 농도의 변화에 따른 영향

pH가 7.0으로 조절된 1~30 ppm의 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 수용액 100 mL에 오미자 1 g씩을 가하고, 이 용액을 60℃에서 15분씩 저은 후, 1~30 ppm 각각의 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 수용액 5 mL씩을 사용하여 위와 같은 방법으로 금속 이온의 농도에 따른 흡착율을 조사하였다.

2.5. 용매의 종류에 따른 영향

유전상수가 다른 물(증류수)과 에탄올을 사용하여 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 이온의 흡착율을 조사하기 위해 1~30 ppm의 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 수용액 100 mL에 오미자 1 g씩을 가하고, 이 용액을 60℃에서 15분씩 저은 후, 1~30 ppm 각각의 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 수용액 5 mL씩을 사용하여 위와 같은 방법으로 용매의 종류에 따른 흡착율을 조사하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. pH의 변화에 따른 영향

입자가 50~100 mesh인 오미자 1g씩을 pH의 변화에 따른 흡착변화를 조사하기 위해 60℃의 수용액에서 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 이온의 농도를 각각 1, 10, 20ppm일 때 흡착량의 변화를 Hg(Ⅰ)에 대해서는 Table 1에, Pb(Ⅱ)에 대해서는 Table 2에, 그리고 U(Ⅵ)에 대해서는 Table 3 나타내었다.

Table 1에서 Hg(Ⅰ) 이온은 pH 1~2에서 흡착율이 크게 나타났는데 이는 용액의 액성을 조절하면서 사용한 염산의 Cl^- 이온이 수은 이온과 반응하여 강산에서 Hg_2Cl_2 침전이 형성된 것으로 사료되며, Table 1과 2의 pH 5~7에서는 납이 수은보다 흡착이 더 잘됨을 알 수 있는데 이는 금속 이온 활동도 서열의 특성에 따른 것으로 여겨진다. pH가 커질수록 중금속 이온의 흡착이 증가 되는 현상은 오미자속의 아민이 약염기의 리간드로 작용하였기 때문이다. 이와 같이 오미자가 염기성으로 작용하기 때문에 본 연구에서는 산성용액에서만 실험을 실시하였다. 한편, Table 3의 U(Ⅵ) 이온은 산성용액 전반에서 낮은 흡착율을 보이는데, 이는 희토류 원소 같이 분자량이 큰 원소들은 흡착물질이 중합되어 고분자화 됨으로써 그물구조를 이루면 포집능력이 향상되는 것으로 알려져 있다[10,15,16].

Table 1. Amount of adsorbate with various Hg(Ⅰ) ion concentration at pH condition

Concentration (ppm)	Amount of adsorbate(mg/L)						
	pH=1	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
1	0.43	0.40	0.31	0.37	0.46	0.50	0.51
10	4.41	4.15	3.26	3.92	5.78	6.44	6.53
20	9.11	8.87	7.24	9.45	11.76	13.67	13.67

Table 2. Amount of adsorbate with various Pb(Ⅱ) ion concentration at pH condition

Concentration (ppm)	Amount of adsorbate(mg/L)						
	pH=1	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
1	0.31	0.34	0.35	0.42	0.50	0.56	0.57
10	3.22	3.71	3.83	4.31	6.81	7.34	7.51
20	8.06	8.35	8.38	10.41	13.53	15.92	15.92

Table 3. Amount of adsorbate with various U(Ⅵ) ion concentration at pH condition

Concentration (ppm)	Amount of adsorbate(mg/L)						
	pH=1	pH=2	pH=3	pH=4	pH=5	pH=6	pH=7
1	0.18	0.18	0.21	0.21	0.23	0.23	0.23
10	1.83	1.83	2.11	2.13	2.28	2.41	2.41
20	4.74	4.74	4.75	4.77	4.83	4.89	4.89

2. 시간의 변화에 따른 영향

흡착제로써 갖추어야 할 조건 중의 하나는 흡착평형에 빨리 도달해야하는 것이다. 그래서 본 연구에서는 20ppm의 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 용액의 pH를 미리 7.0이 되도록 조절하고, 60℃의 수용액에서 시간에 따른 중금속 이온의 흡착변화를 조사하기 위해 흡착시간을 1분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분, 30분으로 나누어 실험 하였다.

흡착시간에 따른 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), 그리고 U(Ⅵ) 이온의 흡착율을 Fig. 1에 나타내었는데, Hg(Ⅰ)과 Pb(Ⅱ) 이온의 흡착평형 도달시간은 15분에서 각각 최대 흡착율을 보였고, 납 이온은 1~5분 사이에 가장 큰 흡착변화를 보인 반면, 수은은 납 이온 보다 흡착 시간이 조금 더 걸린 1~10분 사이에서 큰 흡착변화를 보였다. 그리고 U(Ⅵ) 이온은 전 영역에서 낮은 흡착율을 나타내었는데, 이는 금속 이온들은 흡착물질과의 동공 비뿐만 아니라 정전기적 효과 및 입체적 장애효과 등에 따라 흡착율이 좌우된다고 연구 보고된 바도 있다[15,16].

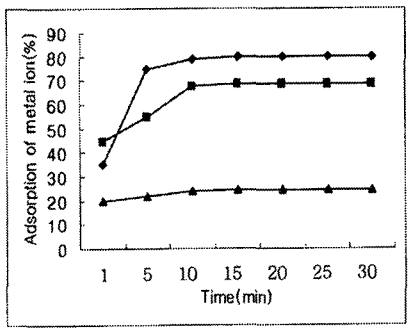

Fig. 1. Adsorption amount of metal ion at various time.
◆ : Pb(Ⅱ), ■ : Hg(Ⅰ), ▲ : U(Ⅵ)

3. 온도의 변화에 따른 영향

20ppm의 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 수용액의 pH를 미리 7.0이 되도록 조절하고, 20~100℃로 15분씩 가열하면서 위와 같은 방법으로 온도에 따른 흡착율을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

온도에 따른 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), 그리고 U(Ⅵ) 이온의 흡착율은 20℃에서 낮은 흡착율을 보이다가 40~100℃로 올라 갈수록 흡착율이 증가됨을 보이는데, 이는 온도가 증가 할수록 물의 유전상수 값(25℃=78.54, 100℃=55.3)이 작아지면서 쿨롬의 힘에 의한 정전기적 상호작용이 크게 되어 흡착율이 증가되기 때문이다. 100℃에서 Pb(Ⅱ)은 81.8%, Hg(Ⅰ)은 70.2%, U(Ⅵ)은 25.4%의 흡착율을 나타내었다. 그러나 본 연구에서는 우리가 차로 마시기에 적당한 60℃의 수용액에서 실험을 하였다.

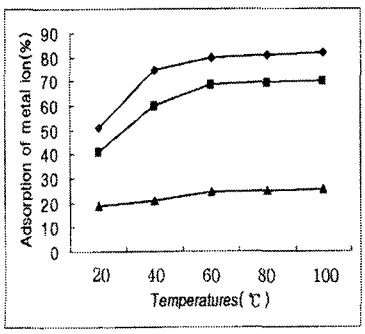

Fig. 2. Adsorption amount of metal ion at various temperatures.
◆ : Pb(Ⅱ), ■ : Hg(Ⅰ), ▲ : U(Ⅵ)

4. 금속 이온 농도의 변화에 따른 영향

최적의 pH로 고정시킨 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ) 그리고 U(Ⅵ) 이온의 수용액을 각각 1~30ppm으로 조절하면서 60℃에서 15분씩 저은 후 농도에 따른 오미자의 금속 이온 흡착 변화를 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 중금속 농도 변화에 따른 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ) 그리고 U(Ⅵ) 이온들은 금속 이온 농도가 증가 할수록 흡착량이 점점 증가하였으며, 20ppm에서 오미자의 겉보기 최대 흡착량은 Pb(Ⅱ) 79.6%, Hg(Ⅰ) 68.4%, 그리고 U(Ⅵ) 이온은 24.5%를 나타내었다. Hg(Ⅰ)과 Pb(Ⅱ)의 경우 5ppm에서 흡착율이 급격히 증가하였고, 1ppm보다 낮은 농도에서는 흡착율이 아주 적음을 알 수 있었다. 그리고 우라늄 이온은 전반적으로 흡착율이 저조하였다.

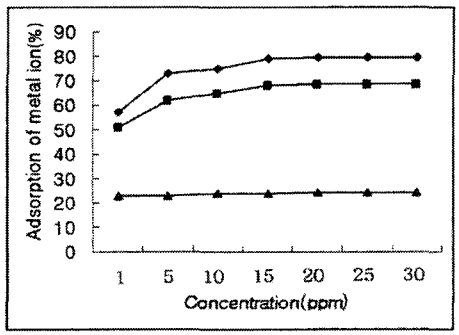

Fig. 3. Adsorption amount of metal ion at various concentration in aqueous solution.
◆ : Pb(Ⅱ), ■ : Hg(Ⅰ), ▲ : U(Ⅵ)

5. 용매의 종류에 따른 영향

용매의 종류에 따른 흡착특성을 알아보기 위해서 유전상수의 크기가 다른 물(60℃: 66.82)과 에탄올(60℃: 24.55)을 사용하여 최적의 pH, 흡착시간, 온도 그리고 농도를 고정시킨 다음 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ), U(Ⅵ) 이온의 흡착특성을 조사한 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

Fig. 3은 물을 용매로 사용한 것이고 Fig. 4는 에탄올을 용매로 사용하였을 때

중금속 이온의 흡착량을 비교한 값인데, 동일한 조건에서 에탄올을 용매로 사용하였을 때 오미자의 겉보기 최대 흡착량은 Pb(Ⅱ) 90.3%, Hg(Ⅰ) 78.9%, 그리고 U(Ⅵ) 이온은 33.7%를 나타내었으며, 에탄올을 용매로 사용하면 물을 용매로 사용하였을 때보다 약 10%의 중금속 이온 흡착율이 증가되는데, 이는 Coulomb의 정전기적 인력에 의한 것으로 흡착능력은 용매의 유전상수 크기에 반비례함을 알 수 있었다.

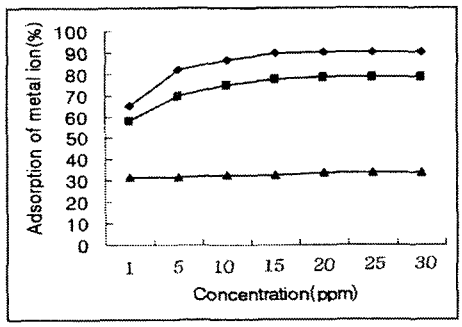

Fig. 4. Adsorption amount of metal ion at various concentration in ethanol solution.
◆ : Pb(Ⅱ), ■ : Hg(Ⅰ), ▲ : U(Ⅵ)

Ⅳ. 결 론

오미자를 중금속 흡착제로 사용하여 여러 가지 조건에서 실험한 결과는 다음과 같다.

1. Hg(Ⅰ)과 Pb(Ⅱ) 이온은 pH 5~7에서 높은 흡착율을 나타내었으며, U(Ⅵ)은 흡착제가 중합되지 않아 전반적으로 흡착율이 저조하였다.

2. Hg(Ⅰ)과 Pb(Ⅱ) 이온의 흡착평형 도달 시간은 15분에서 각각 최대 흡착율을 보였고, U(Ⅵ) 이온은 전 영역에서 낮은 흡착율을 나타내었다.

3. 온도에 따른 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ) 그리고 U(Ⅵ) 이온의 흡착율은 온도가 증가 할수록 정전기적 상호작용이 크게 되어 증가되었다.

4. 금속이온 농도 변화에 따른 Hg(Ⅰ), Pb(Ⅱ) 그리고 U(Ⅵ) 이온은 중금속 이온 농도가 증가 할수록 흡착량이 증가하였다.

5. 에탄올을 용매로 사용하면 물을 용매로 사용하였을 때보다 약 10%의 중금속 이온 흡착율이 증가되며, 흡착능력은 유전상수 크기에 반비례함을 알 수 있었다.

이러한 결과로부터 음용수에 미량이나마 존재하는 중금속 이온을 제거하는 방법으로 오미자차를 이용하면 양호한 중금속 흡착제가 되리라 사료된다.

참고문헌

1. K. C. Kang, S. H. Kim, S. S. Kim, J. W. Choi and K. S. Chun : Adsorption of heavy metal ions onto a surface treated with granular activated carbon and activited carbon fibers, Anal. Sci. & Techno., 19(1), 285-289, 2006.
2. S. J. Park, B. R. Jun and T. Kawasaki : influence of surface properties of MCM-41 on Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅵ) adsorption behaviors, J. Kor. Ind. Eng. Chem., 15(1), 11-16, 2004.
3. H. D. Jeong, D. S. Kim and K. I. Kim : A study on the adsorption characteristics of nitrogen and oxygen on ion exchanged zeolite adsorbents, J. Kor. Ind. Eng. Chem., 16(1), 123-130, 2005.
4. Y. Murakami *et al.*, New development in zeolite science and technology, Tokyo, 1981.
5. O. H. Kim : Environmental poisonous character, Donghwa Technology,

1990.

6. J. M. Randall, R. L. Berman, V. Garrett, and A. C. Waiss : Extration of alkali metal picrates by crown ethers having uncharged coordinating flexible side- chains, Anal. Chim. Acta, 147, 227-233, 1983.
7. F. W. Reuter, J. M. Randall, and A. C. Waiss : Selective determination method of Cr(Ⅲ) and Cr(Ⅳ) by aliquat 336 extraction and flame atomic absorption spectrometry, Talanta, 27, 127-131, 1980.
8. G. Mcdonald, E. Hautala, and J. M. Randall : Donor-set control of silver (Ⅰ)/lead(Ⅱ) discrimination using mixed-donor macrocyclic ligands, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 237-242, 1994.
9. P. Kuma and S. S. Dara : The interaction of copper(Ⅱ), silver(Ⅰ) and lead (Ⅱ) with 22-membered macrocycles incorporating O_4N_2, $O_2S_2N_2$ and S_4N_2-donor sets, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3591-3596, 2001.
10. M. Kimura, H. Yamashita, and J. Komata : Use of green tea as an adsorbent of several meta ions in water, Bunseki kagaku, 35, 400-408, 1986.
11. M. Kimura and Y. Nagai : Mercury (Ⅱ) ion adsorption on surface of green tea particles, Bunseki kagaku, 36, 666-674, 1988.
12. 이창복, 김윤식, 김정석, 이정석 : 신고 식물분류학, 향문사, 서울, 1989.
13. K. S. Kim, S. S. Kang and S. N. Ryu : Quantitative analysis of lignans from fruit of schizandra chinensis, Kor. J. pharmacogn., 33, 272-276, 2002.
14. E. Y. Kwon, M. K. Kim, and M. H. Jeon : Adsorptivities of Cu(Ⅱ) and Pb (Ⅱ) ions in water by persimmon leaves, Bull. Environ. Sci., 14, 3-8, 1993.
15. S. K. Park and J. T. Kim : Adsorption of uranium(Ⅵ) ion utilizing cryptand ion exchange resin, Analy. Sci. & Tech. 17, 91-97, 2004.
16. Y. S. Kang, G. H. Rho and J. T. Kim : Adsorption of metal ion on OenNdien resin, Kor. J. Sani., 20, 27-35, 2005.