

## Crab shell, chitin, chitosan을 이용한 수중의 중금속 제거에 관한 연구

신주남\*, 안희경, 김동석  
대구효성가톨릭대학교 환경과학과

### 1. 서론

지난 20~30년 동안 생물흡착을 이용한 수중의 중금속 제거에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 생물흡착이란 대체로 활성이 없는 생물체나 생물체를 구성하는 물질 세포막, 세포벽, 세포외 고분자물질을 이용하여 흡착 메카니즘에 의해 수용액으로부터 중금속, 난분해성 물질이나 방사성 물질을 제거하는 공정을 의미하는 데, 여러 종류의 균류, 조류, 박테리아 등이 새로운 흡착제로 연구되고 있다. 수처리 공정에 이용되어 질 생물흡착제는 제거효능이 뛰어나고, 값이 싸고 운전비가 적게 들며, 처리가 용이해야 한다. 또한 생물체의 대사나 활성에 관계없이 이용이 가능해야 한다. 새우, 조개, 게 등의 갑각류 껍질에서 얻어지는 chitin은 N-아세틸-D-글루코사민 잔기가 5,000개 이상으로 결합한 분자량이 100만 이상의 탄수화물로서 chitosan과 함께 중금속 흡착력이 우수한 것으로 알려져 왔다. 특히 chitin의 탈아세틸화 과정에서 얻어진 chitosan은 그 구성 물질에 아미노 그룹을 다량 함유하고 있으며 중금속 흡착력이 chitin에 비해 뛰어난 것으로 알려져 있다. Guibal (1995) 등은 chitosan을 흡착제로 이용하여 우라늄과 바나듐의 흡착연구를 통하여 그 효능의 우수성에 대해 보고한 바 있다. 본 연구에서는 crab shell의 분리공정을 통해 얻어지는 chitin, chitosan과 가공처리가 필요 없고 비교적 비용이 적게 드는 crab shell을 이용하여 납, 카드뮴, 구리, 망간에 대한 흡착성능을 비교·고찰하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

#### 2.1. 실험재료

실험에 사용된 생물흡착제는 crab shell, 순수 chitin과 chitosan으로서 crab shell, chitosan, chitin 분말을 1 mm×1 mm 격자 슬라이드 위에 얹어서 밀착하여 촬영하여 나타내었다(Fig. 1) 홍게(*Chinocetes opilio*) 가공공장의 부산물인 crab shell은 CaCO<sub>3</sub> (57.9 %), chitin(17.1 %), 수분(12.9 %), 단백질(10.3 %), 지질(0.3 %), 기타 물질(1.5 %) 등으로 이루어져 있다. chitin은 crab shell을 입자상으로 분쇄한 뒤 NaOH 용액과 반응시켜 단백질 성분을 제거하고 충분히 세척한 뒤 다시 HCl 용액으로 강산처리 하여 무기질을 제거하는 공정을 통해 얻었다. Chitosan은 chitin을 다시 NaOH로 처리하여 탈아세틸화 과정을 거친 뒤 세척·건조시켜 사용하였다 (Fig. 2). 우수한 chitosan은 탈아세틸화가 80 % 이상 이루어진 것이어야 하며 본 실험에 이용된 chitosan은 80 % 이상 탈아세틸화된 것이다. 실험에 이용된 중금속 용액은 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Cu(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, MnCl<sub>2</sub>의 특급시약으로 초순수 증류수에 용해시켜 각각 0.5 mM의 농도로 준비하였다.

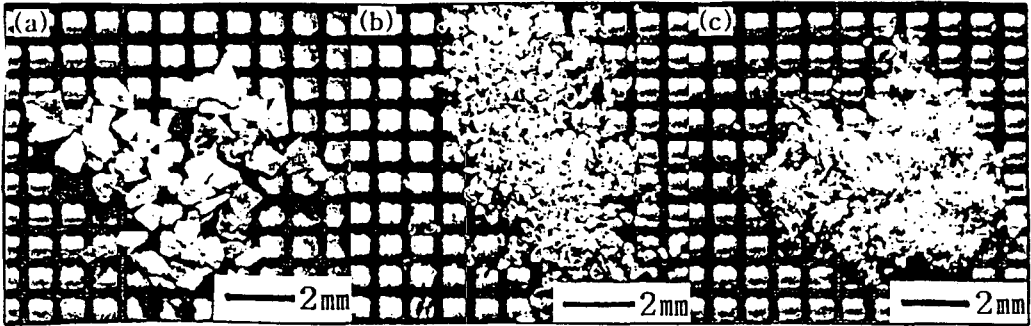


Fig. 1. Photographs of (a) crab shell, (b) chitosan, (c) chitin.

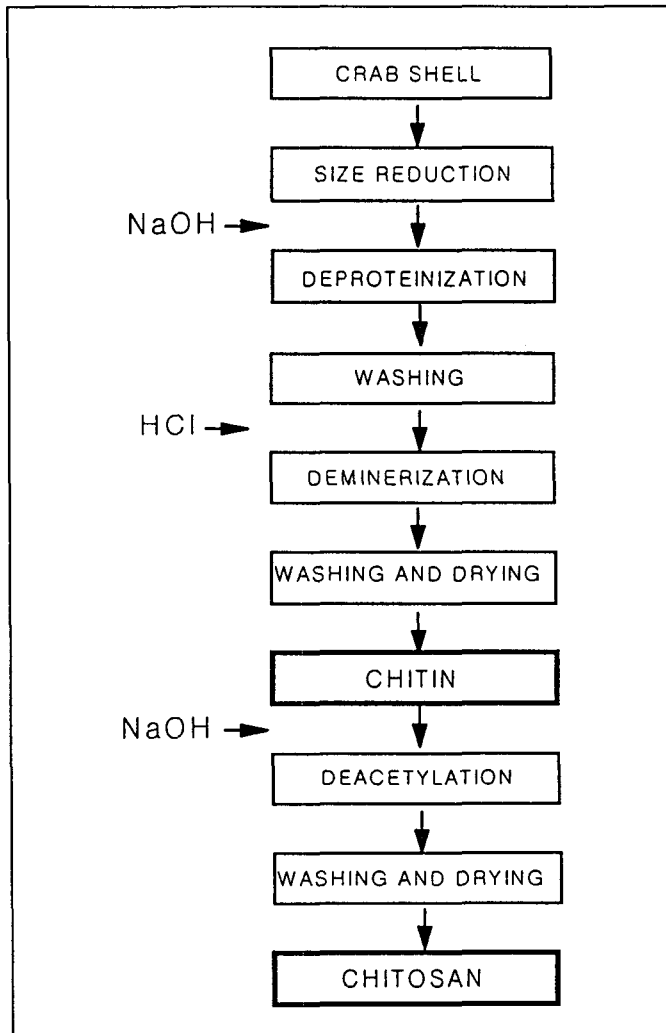


Fig. 2. Simplified flow diagram of chitin and chitosan.

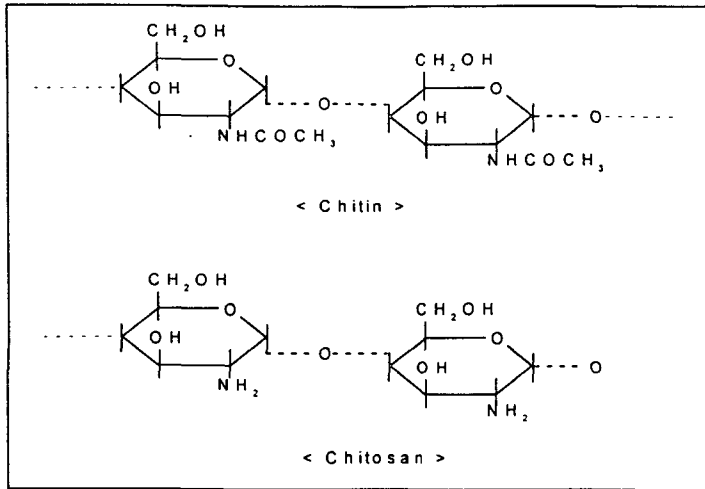


Fig. 3. Chemical structure of chitin and chitosan.

## 2.2. 실험방법

300 ml 삼각 플라스크에 각 중금속 용액  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Cu(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $MnCl_2$  0.5 mM을 250 ml 씩 준비한 뒤 crab shell, chitin, chitosan을 각각 0.25 g씩 중량을 달아서 넣은 뒤 진탕배양기(30 °C, 150 rpm)에서 하루 이상 반응을 시키면서 일정한 시간 간격으로 1회에 1.8 ml씩 채취하여 10분간 원심 분리 (7,200 ×g) 시킨 후, 상등액을 취하여 분석에 적절하도록 하였다. 수중의 중금속 분석은 시료를 초순수 증류수로 희석하여 원자흡광광도법으로 구하였다. 흡착 반응이 다 끝난 흡착제는 초순수 증류수로 몇 차례 씻어낸 뒤 40 °C ~ 50 °C 상태에서 하루 이상 건조 시킨 후 주사전자현미경을 통하여 중금속이 흡착되기 전과 후를 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. crab shell, chitosan, chitin에 의한 중금속 제거의 비교

crab shell, chitosan, chitin의 납, 카드뮴, 망간의 흡착 실험 결과, 시간에 따른 용액 내의 중금속 이온의 잔존량을 비교해 볼 때 순수 chitin과 chitosan의 중금속 제거능이 crab shell에 미치지 못한다는 것을 알 수 있었다. Crab shell의 중금속 제거를 볼 때 납, 카드뮴, 망간의 제거실험에서 수 시간 이내에 평형에 도달하였다. Crab shell에선 중금속 중에서도 납의 제거가 가장 빨리 평형에 도달하였으며 그 제거량도 가장 높게 나타났다. Crab shell에 의한 3가지 중금속의 제거율을 비교해볼 때 납 > 카드뮴 > 망간의 순으로 나타났다. 그러나, 중금속 제거능이 뛰어난 것으로 알려진 chitin과 chitosan에선 세 중금속 이온 모두가 거의 제거되지 않았다(Fig. 4).

### 3.2. 구리 이온제거에 미치는 결합 염의 영향

Fig. 5에서는 구리와 결합된 염 형태가 crab shell, chitosan, chitin에 의한 구리

이온의 제거에 미치는 영향을 나타내고 있다. Chitosan의 경우 염의 종류에 따른 구리 이온의 제거량 변화가 가장 크게 나타났다.  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  용액과 반응했을 때와  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  또는  $\text{CuCl}_2$ 를 사용하였을 때를 비교해 본 결과,  $\text{SO}_4^{2-}$ 와 결합한 형태의 구리이온이 다른 염과 결합된 구리이온보다 제거가 잘 되는 것으로 나타났다. 반면, chitin은 염의 형태와 무관하게 수용액상의 구리 이온을 거의 제거하지 못했다. Crab shell의 경우 염의 종류에 관계없이 구리이온 제거 반응이 수 시간 내에 평형에 도달했으며, 제거에 있어어도 거의 모든 구리 이온을 제거할 수 있을 것으로 나타났다.

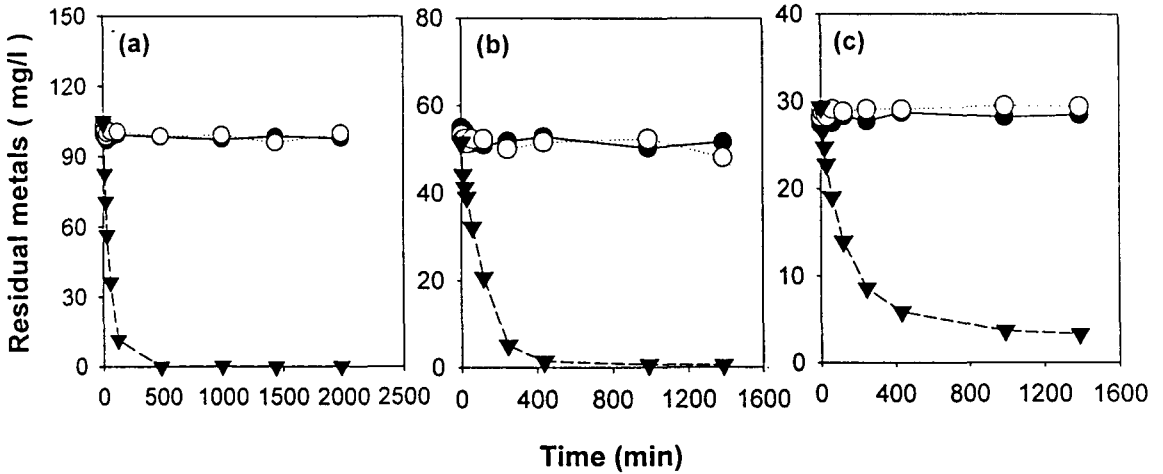


Fig. 4. Comparison of the (a)  $\text{Pb}^{2+}$ , (b)  $\text{Cd}^{2+}$  and (d)  $\text{Mn}^{2+}$  residual concentration in the solution by several materials (▼crab shell, ○ chitin, ● chitosan).

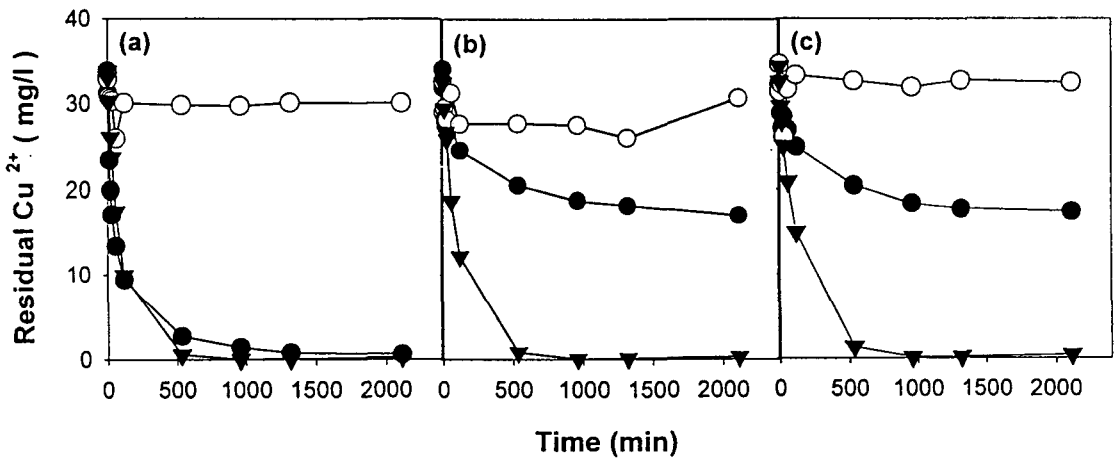


Fig. 5. Comparison of the  $\text{Cu}^{2+}$  residual concentration in the solution of (a)  $\text{CuSO}_4$ , (b)  $\text{CuCl}_2$ , (c)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  by several materials (▼ crab shell, ○ chitin, ● chitosan).

### 3.3. 전자현미경 분석

중금속이 흡착되기 전과 후의 흡착제 표면 변화를 살펴보기 위하여 주사전자현미경을 이용하였다. 0.5 mM의 납 용액을 준비하여 24시간 동안 crab shell, chitin, chitosan을 흡착 반응시킨 후 분석해 본 결과, Fig. 6에서 crab shell, chitin과 chitosan의 납 이온 흡착 전·후의 표면 사진을 나타내었다. chitin과 chitosan에선 그다지 큰 변화가 보이지 않았으나, crab shell에 있어서는 0.5 mM의 납을 흡착하기 전과 후의 변화를 보였다.

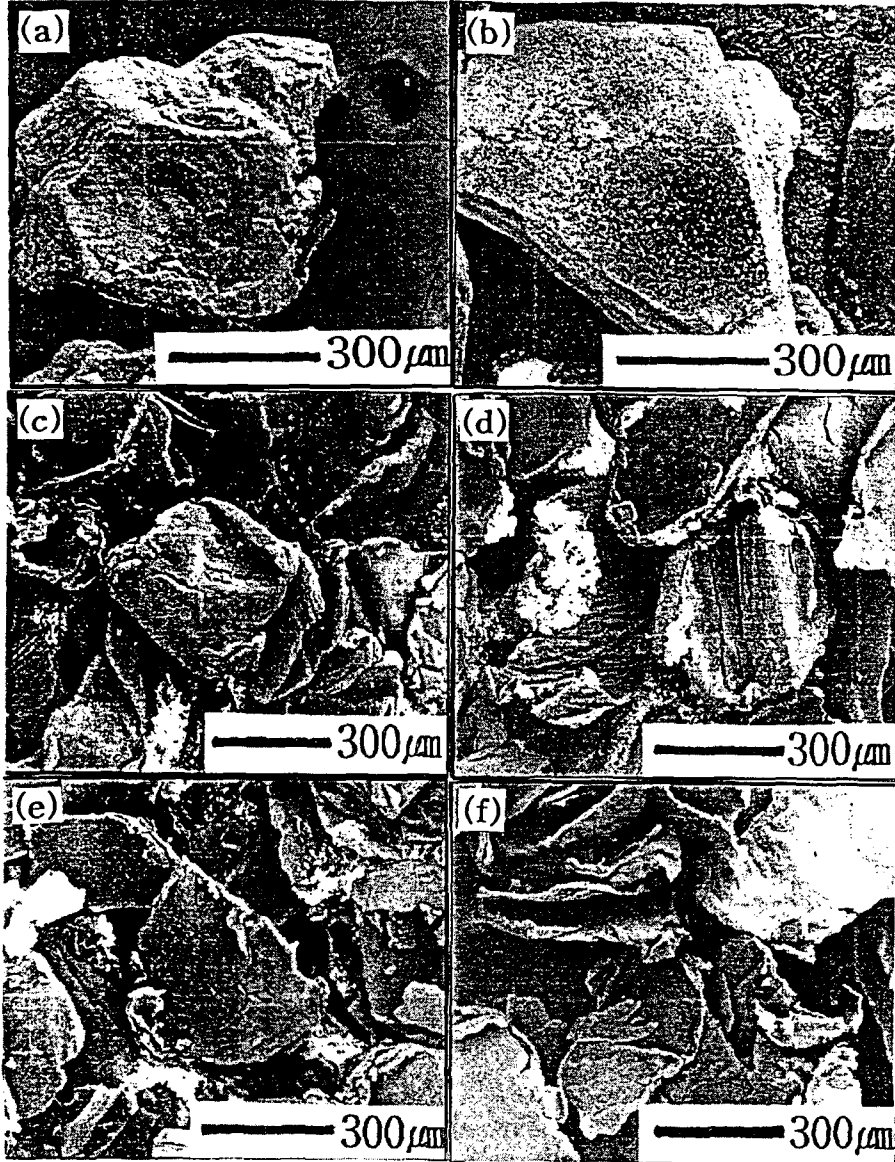


Fig. 6. Scanning electron microphotographs of crab shell, chitin and chitosan before (a, c, e) and after (b, d, f) Pb<sup>2+</sup> removal.

#### 4. 요약

Chitin과 탈아세틸화된 chitosan은 중금속 제거에 효과적인 생물흡착제로 잘 알려져 있다. 그러나 본 연구의 결과 crab shell에 있어서의 중금속 제거효율이 순수 chitin과 chitosan에서 보다 더 뛰어난 것을 알 수가 있었다. 납, 카드뮴, 망간이온 제거실험에서 crab shell은 초기 2시간 이내에 모두 제거되었으나, chitin과 chitosan의 흡착 실험에선 24시간이 경과되어도 이들 중금속의 대부분 수용액 내에서 거의 제거되지 않았다. 구리의 경우 염의 형태에 따른 흡착의 영향을 chitosan에선 제거된 양이  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{Cu}(\text{Cl}_2)$ 의 순으로 나타났으나 chitin에선 모두 흡착이 거의 안된 상태로 나타났다. 주사현미경 분석 결과 crab shell의 표면에 납이 축적되어 있는 상태를 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- Guibal, E., Saucedo, I., Jansson-Charrier, M., Delanghe, B. and Le Cloirec, Le., 1995., Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives, *Water science Technology*, 30, 9, 183-190.
- No, H. K., and Meyers, S. P., 1995, Preparation of chitin and chitosan. In: *Chitin Handbook*, European Chitin Society, 475-489.
- Lee, M. Y., 1997, Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles. *Process Biochemistry*, 32, 8, 671-677.
- Mitani, T., Moriyama, A. and Ishii, H., 1992, Heavy metal uptake by swollen chitosan beads, *Bioscience Biotechnology and Biochemistry*, 56, 985.
- Jha, I. N., Iyengar, L. and Prabhakara Rao, A. Y. S., 1988, Removal of cadmium using chitosan, *Journal of Environmental Engineering*, 114, 962-974.
- Williams, C. J., Aderhold, D. and Edyvean, R. G. J., 1998, Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, *Water Research*, 32, 216-224.
- 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.