

## PG7            키토산 분자량 변화에 따른 수중의 여러 중금속 들의 제거에 관한 연구

이승원\*, 김동석

대구가톨릭대학교 환경과학과

### 1. 서    론

산업의 발달로 인해 산업폐수의 양은 점차 증가하고 오염물질의 종류도 다양해지고 있다. 산업폐수로부터 중금속 이온을 효과적으로 제거하는 것은 아주 중요한 문제 중의 하나이다. 중금속 이온은 미량에도 독성을 나타내며, 그 독성으로 인해 인체에 장해를 일으킬 뿐만 아니라, 먹이연쇄 및 축적을 통해 생물체 내에 생물농축 현상을 유발시키는 환경오염물질이다. 산업폐수로부터 중금속 이온을 제거하는 대부분의 방법은 물리, 화학적 방법으로 화학적 침전, 화학적 산화 및 환원법, 전기 분해법, 용매 추출법, 여과, 이온교환법, 막 분리법 등이 광범위하게 이용되고 있다. 그러나 이러한 재래적 기술은 비효율적이거나 비용이 많이 소요되며, 대부분 전처리가 필요하고 화학약품의 사용으로 인한 2차 오염문제 등을 일으킬 수 있다. 산업폐수에서 나오는 중금속 이온을 줄일 수 있는 산업 재료중의 하나로서 최근 천연고분자의 이용에 관한 관심과 연구가 집중되고 있다. 그 중에서도 키틴과 키토산은 생분해성이 있는 천연고분자 화합물로서, 이온교환수지 또는 킬레이트 기능에 의한 금속흡착분야, 상처보호 또는 치료 촉진효과, 지혈효과 등의 의료분야, 장내세균 활성화, 콜레스테롤 증가억제효과 등의 식품분야, 보습효과를 지니는 화장품분야 등 키틴과 키토산의 이용분야와 효과는 전 분야에 걸쳐 폭 넓게 확산되고 있다.

키틴은 아미노아세틸기의 강한 미셀 형성능으로 인해 구조적으로 안정하나 키토산에 비해 반응성과 금속흡착능이 낮다는 연구 결과가 전해지고 있다. 천연 킬레이트 수지인 키토산은 그자체로도 우수한 금속흡착능을 지니고 있으나 좀더 효율적이고 선택적인 흡착능을 부여하기 위해 여러 가지 관능기를 지니는 유도체들이 연구되고 있다. 지금까지 연구된 키토산 유도체들은 카르복시벤질기나 카르복실메틸기를 도입시킨 것이거나 인산이나 오산화이온을 이용하여 인산기를 도입시키거나, 아미드기를 도입하거나, 아미드옥심화시킨 것들이며 도입된 관능기에 따라서는 선택적인 금속흡착능을 갖는 경우가 있음이 보고되고 있다.

본 연구에서는 생물흡착제로써 중금속 제거에 뛰어난 키토산을 보다 나은 흡착능을 가진 키토산으로 만들기 위해서 고압증기멸균기를 이용하여 분자량을 변화 시켜서 중금속 제거실험에 이용해 보았으며, 따라서 고압증기멸균 처리하지 않은 키토산과 일정한 시간 간격으로 고압증기멸균 처리한 키토산과의 제거능을 비교해 보았다.

## 2. 실험방법

납, 카드뮴, 크롬, 구리 이온을 이용한 중금속 제거실험은 회분식으로 하였으며 중금속 농도는 각각 5 mM, 4 mM, 2 mM, 1 mM, 0.5 mM, 0.2 mM로 만들었다. 각각의 중금속 용액을 300 ml 삼각플라스크에 200 ml를 넣고 여기에 흡착제를 0.2 g을 넣었다. 흡착제로 사용한 키토산은 (주)키토라이프에서 생산된 키토산 분말(Mw = 1,110 kDa)을 원료로 사용하였으며, 2 wt% 초산 198 ml에 키토산 분말 2 g을 완전히 녹인후 갈색 멸균병(500 ml)에 200 ml~250 ml 정도 채우고 온도는 121 °C, 기압은 15 psi 에서 고압증기멸균을 한다. 이 때에 0 min은 고압증기멸균 하지 않은 것, 15 min, 60 min은 일정한 시간 간격으로 고압증기멸균시켜서 각각 만든다. 일정한 시간별로 고압증기멸균 시킨 chitosan solution을 2 N NaOH solution에 1 : 2 비율로 넣은 다음 pH가 중성이 될 때까지 수돗물을 이용해서 여러번 세척한 후 2일 정도 기간을 두고 진공동결건조 한다. 진공동결건조를 마친 chitosan을 막자사발을 이용해서 35 mesh이하의 분말로 분쇄하여 실험에 사용했다. 진탕배양기의 온도는 30 °C로 고정하고 150 rpm에서 반응 시키며 일정한 시간 간격으로 2 mL의 시료를 채취하여 10분동안 원심분리(7,200×g) 시킨 후 상등수만을 회석하여 원자 흡광 광도계(AAS)를 이용하여 각각의 중금속 이온농도를 측정하였다. 모든 중금속 흡착실험은 3반복 실험을 하여 평균치를 나타내었다.

## 3. 결 론

### 3.1. 흡착등온식

흡착등온식은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는데, Langmuir 흡착등온식에서  $q_{max}$ 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며  $b$ 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. 또한 Freundlich 흡착등온식에서  $k$ 는 흡착능을,  $n$ 은 흡착세기를 나타낸다.  $1/n$  값이 작아지면 친화도가 더 낮아지는 것을 의미한다.

Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식은 아래와 같다.

$$\text{Langmuir 흡착등온식 : } qe = \frac{q_{\max} bCe}{1 + bCe}$$

$$\text{Freundlich 흡착등온식 : } qe = kCe^{\frac{1}{n}}$$

$q_e$  : 평형상태에서 흡착제의 단위질량당 중금속 흡착량

$q_{\max}$  : 흡착제에 의한 최대 흡착량

$C_e$  : 용액중의 평형농도

$k, b, 1/n$  : 상수

또한 평형흡착량은 다음식에 의해 구할 수 있다.

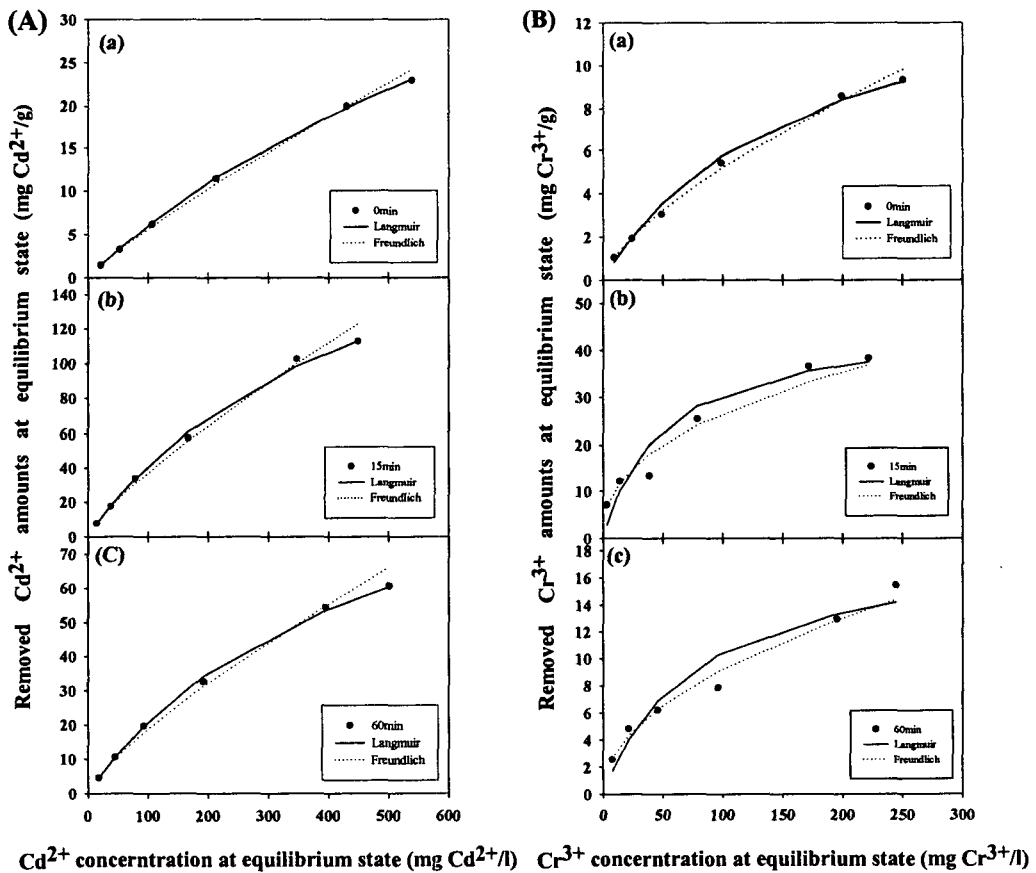
$$q = \frac{(C_i - C) \times V}{W}$$

여기서  $C_i$ 는 초기농도(mg/l),  $C$ 는 평형농도(mg/l),  $V$ 는 용액의 체적(l),  $W$ 는 흡착제의 중량(g)이다.

Table 1는 각 중금속에서 autoclaving한 키토산의 최대흡착량  $q_{max}$  값과 autoclaving 하지 않은  $q_{max}$ 을 나타내었다. 이 결과 15 min > 60 min > 0 min 순으로 일괄적으로 나타났으며 0 min의 경우 15 min동안 autoclaving한 키토산에 비해서 크게 뒤떨어지는 것으로 나타났으며, 모든 중금속 제거 실험에서 15 min 동안 autoclaving처리한 키토산이 가장 뛰어난 것으로 나타났다. 또한 중금속 중에서는  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$  순으로  $Pb^{2+}$ 가 가장 많이 제거가 된 것으로 나타났으며  $Cr^{3+}$ 가 가장 낮은 제거량을 보였다.

Table 1. Maximum removal amount of metal ions according to the autoclaving treatment time

sorbent \ $q_{max}(mg/g)$	$Pb^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cr^{3+}$
0 min	94.34	65.79	59.52	15.41
15 min	256.41	227.27	135.14	45.872
60 min	153.85	114.94	90.09	18.73



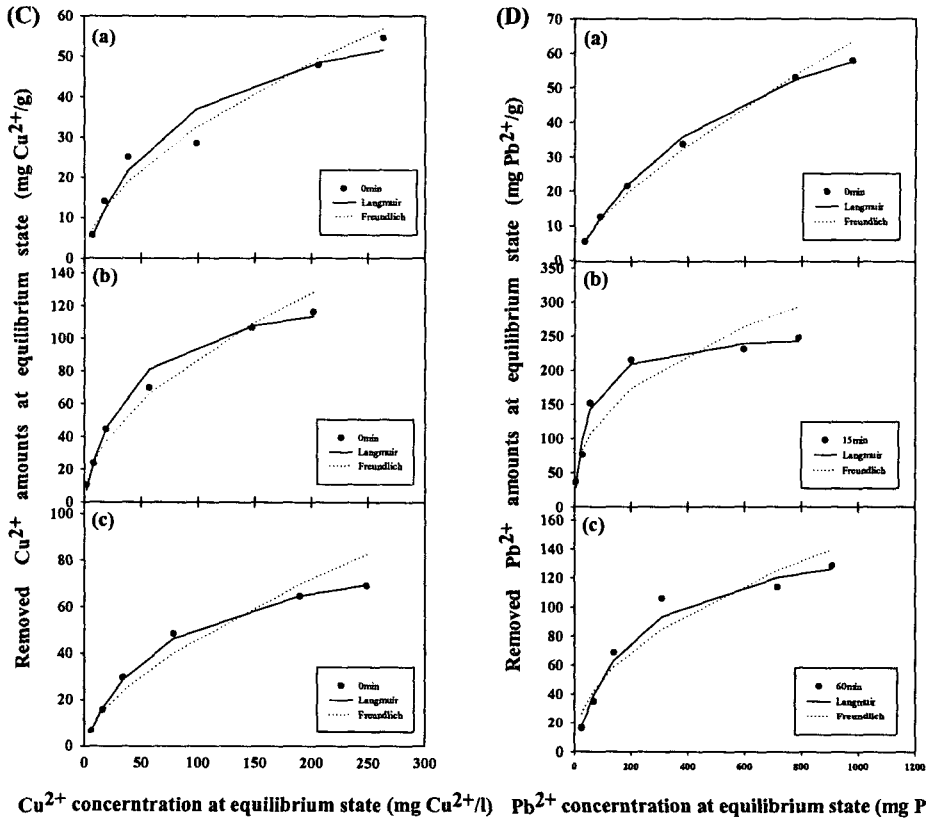


Fig. 2. Equilibrium isotherms of (A)  $\text{Cd}^{2+}$  and (B)  $\text{Cr}^{3+}$ , (C)  $\text{Cu}^{2+}$  and (D)  $\text{Pb}^{2+}$  removal for (a) 0 min chitosan (b) 15 min autoclaving chitosan (c) 60 min autoclaving chitosan.

#### 4. 요약

Autoclaving처리를 하지 않은 키토산과 autoclaving처리한 키토산과의 중금속 흡착실험을 해 본 결과 다음과 같은 결과를 도출 할 수 있었다.

1) 먼저 중금속간의 흡착능을 고찰하기 위하여 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 적용시켜 본 결과 Freundlich 흡착등온식 보다는 Langmuir 흡착등온식이 보다 적합한 것으로 나타났다.

2) 시간에 따라서 autoclaving 처리한 키토산의 중금속 제거 가능성과 그 효율을 검토하기 위하여 각 중금속간의 Langmuir 흡착등온식을 이용하여  $q_{\text{max}}$ 를 나타냈다. 15 min > 60 min > 0 min 순으로 모든 중금속 제거 실험에서 15 min 동안 autoclaving 처리한 키토산의 중금속 흡착량이 가장 높은 것으로 나왔다. 그러므로 기존의 키토산 보다는 15 min동안 autoclaving 처리한 키토산이 중금속 제거에 더 좋은 흡착제로써 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다.

3) 키토산을 이용한 중금속 제거에서는  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$  순서로 제거가 되었다. 여러 연구자들의 실험 결과를 종합해 볼 때  $\text{Pb}^{2+}$ 가 중금속 중에 제거가 잘 된다는

연구 결과가 많이 발표 되었으며,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ 의 경우에는 흡착제의 종류에 따라서 제거되는 순서가 다르다는 연구 결과들이 보고 되고 있다. 그러나 어떠한 이유로 중금속의 제거에 차이가 있는지에 대해서는 명확한 결론이 내려져 있지 않는 실정이다. 이러한 중금속간의 경쟁적인 관계에 대해 더 많은 세밀한 연구가 이루어져야 할 것 같다.

#### 참 고 문 헌

- Williams, C. J., Aderhold, D. and Edyvean, R. G. J., 1998, Compariosn between biosorbents for the removal of metal ions form queous solutions, *Water Research*, 32, 216-224.
- Jha, I. N., Iyengar , L. and Prabhakara Rao, A. Y. S., 1988, Removal of cadmium using chitosan, *Journal of Environmental Engineering*, 114, 962-974.
- Jan, C. E., Kenson R. E. and Tucker, L. H., 1982, Treatment of heavy metals in wastewaters, *Environmental Progress*, 1, 212-216.