

## 게 껍질을 이용한 수중의 중금속 제거

안 회 경 · 박 병 윤 · 김 동 석  
대구효성가톨릭대학교 환경과학과  
(2000년 6월 14일 접수)

### The removal of heavy metals by crab shell in aqueous solution

Hee-Kyung An, Byung-Yoon Park and Dong-Seog Kim  
Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Taegu-Hyosung, Kyungbuk, 712-702  
(Manuscript received 14 June, 2000)

In order to examine the availability and effectiveness of crab shell for the removal of heavy metals in aqueous solution, the crab shell was compared with cation exchange resin (CER), zeolite, granular activated carbon (GAC) and powdered activated carbon (PAC) on aspects of heavy metal removal capacity, rate and efficiency. In the removal of Pb, Cd and Cr, the heavy metal removal capacity of crab shell was higher than those of any other sorbents (CER, zeolite, GAC, PAC), and the order of heavy metal removal capacity was crab shell > CER > zeolite > PAC  $\cong$  GAC. However, in the removal of Cu, the result of crab shell was slightly lower than that of CER. The initial heavy metal removal rate was affected by the sorts of sorbents and metals. In all heavy metals, the heavy metal removal rate of crab shell was higher than those of any other sorbents. Under the heavy metal concentration of 1.0 mmole/l, the heavy metal removal efficiency of crab shell was maintained as 93~100 %, which was much higher than those of any other sorbents.

Key words : biosorption, crab shell, cation exchange resin (CER), zeolite, granular activated carbon (GAC), powdered activated carbon (PAC), heavy metals

#### 1. 서 론

산업활동의 증대와 더불어 생태계에 많은 악영향을 미치는 중금속의 증가는 환경중의 중금속 오염이라는 심각한 문제를 야기하고 있다. 최근 하수, 매립지 침출수 및 각종 산업폐수 등에서 유해 중금속의 오염이 가중되고 있으며, 이러한 유해 중금속이 하천으로 유입되거나 토양을 통해 지하수에 침투될 경우 생태계와 인간에 미치는 악영향은 치명적이라 할 수 있다.

현재 배출되고 있는 상당량의 유해 중금속은 다양한 물리화학적 처리방법에 의해 용액상이나 고체상으로 처리하고 있으나, 가장 많이 사용되고 있는 방법으로는 증발법, 화학적 침전법, 산화-환원법, 전기분해법, 막 분리법, 용매 추출법, 이온교환법 등이 있다. 그러나 이러한 재래식 기술의 대부분이 전처리가 필요하고 화학약품의 사용으로 인한 2차 오염문제가 제기될 뿐만 아니라, 용액중의 중금속 농도가 1~100mg/l 정도로 낮게 함유되어 있을 경우에는 효율성이 감소하거나 처리비용이 증가되는 단점들을 안고 있다.<sup>1)</sup>

그러므로 기존의 중금속 처리방법에 대한 대처방안으로 지난 20~30년 동안 생물흡착을 이용한 수중의 중금속 제거에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 생물흡착이란 단순히 흡착공정만을 의미하는 것이 아니라, 대체

로 활성이 없는 생물체나 생물체를 구성하는 물질을 이용하여 흡착, 이온교환, 착화, 미세침전 등과 같은 다양한 메카니즘에 의해 수용액으로부터 중금속, 난분해성 물질이나 방사성 물질을 제거하는 공정을 의미한다. 이러한 생물흡착재로는 여러 종류의 균류,<sup>2,3)</sup> 조류,<sup>4,5)</sup> 세균<sup>6,7)</sup> 등이 많이 이용되고 있다.

현재 많은 연구자들에 의해 개발되고 있는 균류, 조류, 세균 등의 미생물을 이용한 생물흡착법은 효율성 면에서나 경제성 면에서 유용할 뿐 아니라, 2차 오염의 우려가 없다. 그러나 이들 미생물을 이용하기 위해서는 여과나 침전을 통한 생물흡착재료의 분리에 관한 여러 문제점들을 우선적으로 해결할 수 있는 방안이 모색되어야 하며, 이에 대한 방안으로 균집 형성이 용이한 미생물을 이용하거나<sup>8)</sup> 미생물을 입자상으로 만들기 위한 미생물 고정화 조작이 시도되고 있으나,<sup>5,9)</sup> 미생물 균집의 장기적이고 안정적인 유지의 어려움이나 탈착 공정에 의한 고정화 해체 및 유지의 어려움 등과 같은 부수적인 단점들이 있다.

이에 비해 게 껍질은 전처리가 불필요하고, 간단한 분쇄과정만으로 공정에 바로 이용이 가능하며, 입자상으로 존재하여 고-액 분리가 용이하므로 연속적인 폐수처리 공정에 대한 응용이 용이할 것으로 판단된다.

특히, 균류나 새우, 조개, 게 등의 갑각류 껍질에서 얻어지는 키틴은 *N*-acetyl-*D*-glucosamine 잔기가 5,000개 이상으로 결합하여 분자량이 100만 이상인 탄수화물로서 키토산과 함께 중금속 흡착력이 우수한 것으로 알려져 왔다.<sup>10,11)</sup> 특히 키틴의 탈아세틸화 과정에서 얻어지는 키토산은 그 구성 물질에 아미노 그룹을 다량 함유하고 있으며 중금속 흡착력이 키틴에 비해 뛰어난 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> Guibal 등<sup>13)</sup>은 키토산을 흡착제로 이용하여 우리나라 바나나디움의 흡착연구를 통하여 그 효능의 우수성에 대해 보고한 바 있다.

그러므로 본 연구에서는 게 껍질의 중금속 제거공정에 대한 이용가능성과 효율성을 조사하기 위하여 수용액상의 중금속 처리에 많이 이용되어지고 있는 양이온 교환수지(CER), 제올라이트, 입상 활성탄(GAC), 분말 활성탄(PAC)을 사용하여 4가지 중금속들(납, 카드뮴, 크롬, 구리)에 대한 평형상태에서의 중금속 제거능, 초기 중금속 제거속도, 중금속 제거효율을 비교 조사하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

실험재료로는 게 껍질, 양이온 교환수지(CER), 제올라이트, 입상 활성탄(GAC), 분말 활성탄(PAC)을 사용하였다. 게 껍질은 동해에서 다량으로 포획되는 홍게(*Chionoecetes opilio*)를 식품가공 처리하여 발생하는 부산물로서, 게 다리만을 선별한 다음 삶는 공정을 통해 육질을 분리하고 상온에서 건조시킨 후, 20~40mesh(420~841 $\mu$ m)의 입자 크기로 분쇄하여 상온에서 보관하였다. 게 껍질의 비표면적과 평균공극직경은 각각 13.35 m<sup>2</sup>/g과 368.58 Å이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준으로 단백질(29.19%), 채(40.60%), 지질(1.35%), 키틴(26.65%), 기타(2.21%)이었다.

양이온 교환수지는 젤 타입의 강산 양이온 교환수지(SIGMA, Dowex 50W)로 16~42mesh(354~1,000 $\mu$ m) 입자크기의 것을 사용하였다. 제올라이트, 분말 활성탄(Iodine No. 1,050mg/g), 입상 활성탄(비표면적: 1032.78 m<sup>2</sup>/g, 평균공극직경: 24.68Å)의 입자크기는 각각 7~20 mesh(841~2830 $\mu$ m), 200~325mesh(74~441 $\mu$ m), 12~16 mesh(1,000~1,410 $\mu$ m)이었다. 입상 활성탄은 증류수에 의한 세척과정과 건조과정(110 $^{\circ}$ C, 24h)을 거쳤으나, 다른 실험재료들은 전처리 과정없이 상온에서 보관되어진 채 실험에 그대로 이용되었다.

실험에 사용된 중금속은 납[Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 카드뮴[Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], 크롬[Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 구리[Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O]로서, 1.0 M의 모액을 제조한 다음 필요에 따라 일정한 농도로 희석하여 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

중금속 제거실험은 150 rpm의 진탕 배양기 내에서 회전식으로 하였으며, 온도는 30 $^{\circ}$ C로 고정하였다. 초기 pH를 5.0으로 일정하게 유지하였으나, 실험 중간에 pH를 임의로 조절하지는 않았다.

농도별로 준비된 각각의 중금속 용액 250 l에 흡착제

0.25g을 넣고 진탕 배양기에서 24시간 동안 반응시켰다. 일정한 시간 간격으로 1.8 l의 시료를 채취하여 10분 동안 원심분리(7,200 $\times$ g)시킨 다음 상등수만을 회석하여 각각의 중금속 농도를 측정하였다. 수중의 중금속 농도는 원자흡광분광광도계(Perkin Elmer 3300)를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 수용액상 중금속 농도의 변화

초기 흡착제들의 양과 초기 중금속들의 농도를 각각 0.25 g과 0.5mmole/l로 일정하게 유지한 상태에서 시간에 따라 변화하는 수용액상의 잔존 중금속의 농도변화를 관찰하였다(Fig. 1). 게 껍질(Fig. 1(a))과 양이온 교환수지(Fig. 1(b))의 경우, 시간에 따라 수용액상 잔존하는 중금속의 농도는 급격하게 감소하였으며, 실험한 0.5 mmole/l의 중금속 농도에서는 각 중금속간 잔존 중금속 농도에 있어 큰 차이를 찾을 수 없었고, 24시간이 경과된 후의 잔존 중금속 농도는 대부분 0.01mmole/l 이하로 유지되었다. 그러나 게 껍질의 경우에서는 모든 중금속 제거 실험이 약 6 시간 이내에 평형에 도달하였으나, 양이온 교환수지의 경우에는 평형에 도달하는 데 12시간 이상 소요되는 것으로 나타났다.

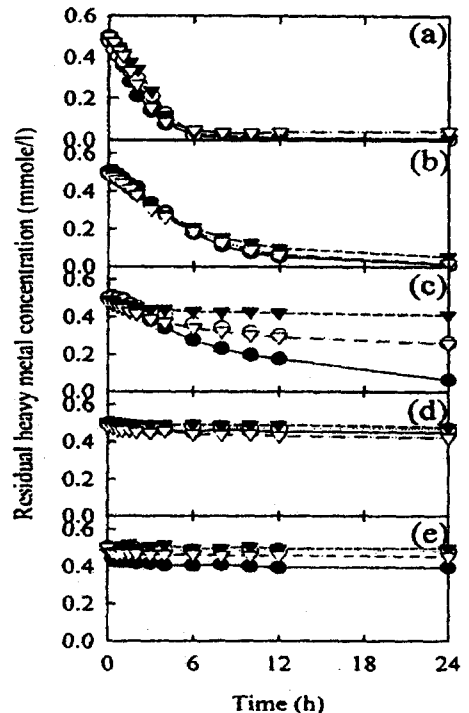


Fig. 1. Time courses of heavy metals removal by (a) crab shell, (b) CER, (c) zeolite, (d) GAC, (e) PAC under various heavy metal ions; ● Pb, ○ Cd, ▼ Cr, ▽ Cu.

제올라이트의 경우(Fig. 1(c))에서는 각 중금속의 종류에 따라 중금속에 대한 친화도가 확연하게 구별되었는데, 납 > 카드뮴 ≅ 구리 > 크롬의 순서로 나타났다. 제올라이트에 의해 제거가 잘 되지 않는 중금속일수록 중금속이 제거되는 속도는 느리고 평형에는 빨리 도달하는 것으로 나타났다. 전체적으로 모든 중금속에 있어 계 겹질이나 양이온 교환수지에 비해 잔존하는 중금속 양이 많은 것으로 나타나, 제올라이트에 의한 중금속의 제거는 원활하지 않은 것으로 판단되었다.

입상 활성탄(Fig. 1(d))과 분말 활성탄(Fig. 1(e))을 이용하여 실험한 결과에서는 각 중금속의 종류에 따른 명확한 차이를 구별할 수는 없었으며, 다른 흡착체에 비해 시간에 따른 잔존 중금속의 농도변화도 거의 없는 것으로 나타났다. 그러므로 일반적으로 알려진 것과는 달리, 본 실험의 농도범위에서 활성탄에 의한 중금속의 제거는 거의 기대할 수 없었다.

3.2. 중금속 제거능력

중금속 제거능력을 비교하기 위하여 평형상태에서의 수용액상 잔존 중금속 농도에 대한 단위 질량당 제거된 중금속 양과의 관계를 살펴보았다.

전체적으로 본 실험범위 내에서는 평형상태에서의 잔존 중금속 농도가 높을수록 제거된 중금속의 양은 증가하였으며, 일정 잔존 중금속 농도 이상에서는 중금속 제거량은 완만한 증가를 나타내거나 일정하게 나타나는 경향을 보였다.

납의 경우(Fig. 2(a))에서는 계 겹질의 중금속 제거능력이 가장 높은 것으로 나타났으며, 다음으로 양이온 교환수지, 제올라이트, 분말 활성탄, 입상 활성탄의 순서로 나타났다. 특히, 분말 활성탄과 입상 활성탄은 다른 흡착제들에 비해 중금속 제거능력이 현저히 떨어지는 것으로 나타났다.

카드뮴(Fig. 2(c))이나 크롬(Fig. 2(d))의 경우에서도 납의 중금속 제거능력과 비슷한 경향으로 나타났으며, 특히 카드뮴의 경우에 있어 계 겹질의 중금속 제거능력이 다른 흡착제들에 비해 월등히 높은 것으로 나타났다. 크롬의 경우는 전체적으로 다른 중금속들에 비해 제거가 잘 되지 않는 것으로 나타났으며, 제올라이트, 분말 활성탄 및 입상 활성탄에 의한 제거량이 특히 떨어지는 것으로 나타났다.

구리(Fig. 2(b))의 경우에서도 전체적인 경향은 다른 중금속의 경우에서와 유사하였으나, 양이온 교환수지에 의한 중금속의 제거능력이 계 겹질의 제거능력보다 조금 높게 나타난 것이 다른 중금속들의 경우와 뚜렷한 차이였다.

Fig. 2의 결과들을 정리하여 Langmuir 흡착 등온식과 Freundlich 흡착 등온식에 적용시켜 보았다. 흡착 등온 모델은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표현되는데 Langmuir 흡착 등온 모델에서  $q_0$ 는 평형상태에서 흡착제의 단위 질량당 중금속 제거량,  $C_0$ 는 용액중의 평형 농도,  $q_{max}$ 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며  $b$ 는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지

상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. 또한 Freundlich 모델에서  $k$ 는 흡착능을,  $n$ 은 흡착세기를 나타낸다.  $1/n$  값이 작아지면 중금속에 대한 친화도가 낮아지는 것을 의미한다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Langmuir 모델: } q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e};$$

$$\text{Freundlich 모델: } q_e = k C_e^{\frac{1}{n}}$$

전체적으로 본 실험 범위내에서는 Langmuir 흡착 등온식이 Freundlich 흡착 등온식에 비해 잘 적용되었으나, 입상 활성탄과 분말 활성탄의 경우에서는 뚜렷한 적용성을 구별하기가 어려웠다.

중금속의 제거능력을 정량적으로 표현하기 위하여  $q_{0.1}$  값과  $q_{1.0}$  값을 Table 1에 나타내었다. 여기서,  $q_{0.1}$ 과  $q_{1.0}$  값은 평형상태에서 잔존하는 수용액상 중금속 농도가 각각 0.1과 1.0mmole/l 일때의 중금속 제거능력을 나타낸다. Table 1에서 보는 바와 같이  $q_{0.1}$ 과  $q_{1.0}$  값의 순서는 계 겹질 > 양이온 교환수지 > 제올라이트 > 분말 활성탄 ≅ 입상 활성탄 순으로 일괄적으로 나타났다. 입상 활성탄과 분말 활성탄은 그 흡착능이 다른 흡착제들과 비교해 볼 때 크게 뒤떨어지는 것으로 나타났다. 계 겹질에 있어 각 중금속 별 제거능력은 카드뮴 > 납 > 크롬 ≅ 구리의 순서로 나타났으며, 다른 흡착제들에 있어 서도 약간의 차이는 있었으나 전체적으로 납과 카드뮴이 제거가 잘 되는 것으로 나타났다.

중금속별 제거 순서는 이온반경에 비례하거나<sup>14)</sup> 2가 금속인 경우에는 전기음성도와 이온반경의 함수로 표현되는 covalent index에 비례하여 납 > 구리 > 카드뮴의 순서로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 이는 본 연구의 결과와는 다소 상이한 것으로 생각되나, Leush 등<sup>5)</sup>의 연구결과에 의하면 납 > 카드뮴 > 구리의 순서로 나타나는 것으로 보아 생물흡착제의 종류에 따라 다소 차이가 있을 수 있는 것으로 판단된다.

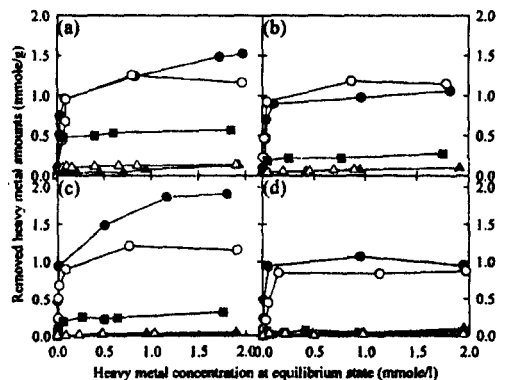


Fig. 2. The equilibrium isotherms of (a) Pb, (b) Cu, (c) Cd, (d) Cr removal by several sorbents: ● crab shell, ○ CER, ■ zeolite, ▲ GAC, ▼ PAC.

Table 1. Comparison of the removed Pb, Cd, Cr, Cu amounts at  $q_{0.1}$  and  $q_{1.0}$ .

Pb	Model ( $r^2$ value)		$q_{0.1}$ (mmole/g)	$q_{1.0}$ (mmole/g)
	Langmuir	Freundlich		
Crab shell	0.99	0.90	0.96	1.29
CER	0.99	0.86	0.97	1.23
Zeolite	0.99	0.83	0.48	0.54
GAC	0.78	0.86	0.03	0.08
PAC	0.93	0.93	0.12	0.13

Cd	Model ( $r^2$ value)		$q_{0.1}$ (mmole/g)	$q_{1.0}$ (mmole/g)
	Langmuir	Freundlich		
Crab shell	0.99	0.95	1.37	1.77
CER	0.99	0.91	0.90	1.20
Zeolite	0.99	0.94	0.20	0.27
GAC	0.99	0.96	0.01	0.03
PAC	0.96	0.79	0.01	0.03

Cr	Model ( $r^2$ value)		$q_{0.1}$ (mmole/g)	$q_{1.0}$ (mmole/g)
	Langmuir	Freundlich		
Crab shell	0.93	0.84	0.95	1.06
CER	0.99	0.99	0.65	0.84
Zeolite	0.11	0.60	0.04	0.04
GAC	0.96	0.99	0.01	0.04
PAC	0.37	0.61	0.02	0.02

Cu	Model ( $r^2$ value)		$q_{0.1}$ (mmole/g)	$q_{1.0}$ (mmole/g)
	Langmuir	Freundlich		
Crab shell	0.82	0.71	0.88	0.98
CER	0.98	0.87	0.94	1.18
Zeolite	0.99	0.95	0.20	0.23
GAC	0.89	0.95	0.04	0.08
PAC	0.90	0.95	0.05	0.07

\* $q_{0.1}$  and  $q_{1.0}$  represent the removed heavy metal amounts (mmole/g) at the equilibrium concentrations of 0.1 mmole/l and 1.0 mmole/l, respectively.

### 3.3. 중금속 제거속도

중금속 제거 공정에서 반응기의 설계 및 공정 최적화를 위해서는 평형상태의 중금속 제거량과 함께 초기 중금속 제거속도도 매우 중요한 설계인자이다. Fig. 3에서는 초기 중금속 농도의 변화에 따른 계 겹질, 양이온 교환수지, 제올라이트, 입상 활성탄, 분말 활성탄의 초기 중금속 제거속도를 보여주고 있다.

초기 중금속 농도가 증가할수록 중금속 제거속도는 증가하다가 일정 농도 이상에서는 완만한 증가를 나타내거나 일정한 제거속도를 나타내었다.

초기 중금속 제거속도는 실험에 사용된 재료의 종류

나 중금속의 종류에 따라 상당한 차이를 나타내었으나, 실험에 사용된 모든 중금속들에 있어 초기 중금속 제거속도는 계 겹질 > 양이온 교환수지 > 제올라이트 > 분말 활성탄  $\approx$  입상 활성탄의 순서로 나타났다. 특히, 계 겹질을 이용하여 납을 제거한 경우(Fig. 3(a)) 초기 납의 농도를 1.0mmole/l로 증가시켰을 때 초기 납 제거속도는  $3.0 \mu\text{mole/g}\cdot\text{min}$ 으로 매우 높은 중금속 제거속도를 나타내었다. 중금속의 종류에 있어서도 중금속 제거속도는 상당한 차이를 나타내었는데, 대체적으로 납 > 카드뮴 > 구리  $\approx$  크롬의 순서로 표현되었다. 그러므로 중금속을 제거하는 데 있어 계 겹질은 중금속 제거속도에 있어서도 만족할 만한 결과를 나타내어 중금속을 제거하기 위한 생물흡착재로 적합한 것으로 판단되었다.

또한 계 겹질에 의한 중금속 제거능력에 있어 중금속에 대한 선호도는 카드뮴 > 납 > 크롬  $\approx$  구리의 순서로 나타나, 중금속 제거능력에 있어서의 선호도와 중금속 제거속도에 관련되는 선호도가 반드시 일치하지는 않는 것으로 판단되었다.

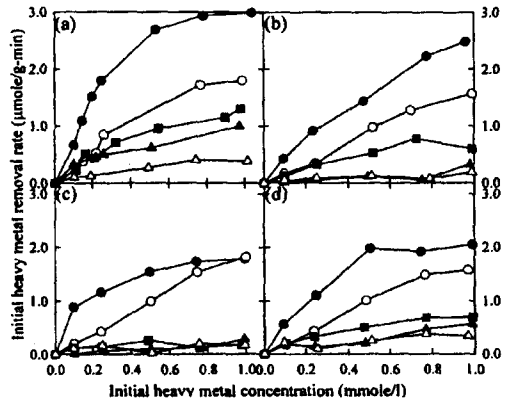


Fig. 3. Comparison of the initial (a) Pb, (b) Cd, (c) Cu, (d) Cr removal rate among several sorbents; ● crab shell, ○ CER, ■ zeolite, ▲ GAC, ▼ PAC.

### 3.4. 중금속 제거효율

중금속 제거공정을 연속적으로 운영할 경우 지나치게 긴 수리학적 체류시간으로 운영하는 것은 비효율적인 측면이 있으므로, 12시간이 경과된 시점에서 초기 중금속 농도의 변화에 따른 중금속 제거효율을 조사하였다(Fig. 4).

계 겹질을 이용하여 납을 제거하는 경우(Fig. 4(a)), 1.0mmole/l 이하의 농도에서는 97~100%의 높은 중금속 제거효율을 유지하였으나 1.0mmole/l 이상의 농도에서는 제거효율이 급격하게 감소하다가 3.0mmole/l에서는 50% 정도의 납 제거효율을 나타내었다. 양이온 교환수지에서는 계 겹질과 비슷한 제거효율을 나타내다가 3.0mmole/l에서는 40% 정도의 제거효율을 나타내었다. 이에 비해 제올라이트, 분말 활성탄 및 입상 활성탄은 낮은 중금속 농도에서부터 급격하게 제거효율이 감소되는 경향을 나타내었다. 특히, 분말 활성탄과 입상 활성탄

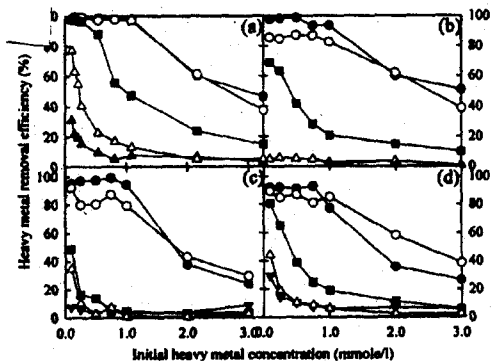


Fig. 4. Heavy metal removal efficiencies of (a) Pb, (b) Cd, (c) Cu, (d) Cr in several sorbents after 12 h; ● crab shell, ○ CER, ■ zeolite, ▲ GAC, ▼ PAC.

의 경우, 3.0mmole/l의 납 농도에서는 10% 이하의 제거효율을 나타내어 납 제거효과를 거의 기대할 수 없었다.

게 껍질을 이용하여 실험에 사용된 대부분의 중금속들을 제거하였을 경우, 1.0mmole/l 이하의 중금속 농도에서는 93~100%의 중금속 제거효율을 얻을 수 있었으며, 그 농도 이상에서는 급격한 중금속 제거효율의 감소를 관찰할 수 있었다. 이를 양이온 교환수지의 결과와 비교해 볼 때 비슷하거나 약간 높은 중금속 제거효율을 기대할 수 있었으며, 제올라이트, 분말 활성탄 및 입상 활성탄에 비해서는 월등하게 높은 제거효율로 생각할 수 있었다.

제올라이트는 게 껍질이나 양이온 교환수지에 비해 낮은 중금속 제거효율을 나타내었으나 분말 활성탄이나 입상 활성탄에 비해서는 효과적인 제거효율을 나타내었다. 제올라이트에 의한 중금속 제거효율의 순서는 납 > 카드뮴 > 구리 > 크롬의 순서로 관찰되었으며, 특히 크롬의 경우에는 매우 낮은 중금속 제거효율을 나타내었다. 균류인 *Rhizopus Arrhizus*를 이용한 실험결과에서는 중금속 제거결과가 납 > 구리 > 카드뮴의 순서로 나타났으나,<sup>15)</sup> 4가지의 조류를 이용하여 실험한 결과에서는 카드뮴 > 구리의 결과로 나타났으며<sup>16)</sup> 남세균인 *Phormidium laminosum*을 이용한 중금속 제거실험 결과에서는 납 > 카드뮴 > 구리 > 아연 > 크롬 > 니켈의 순서로 나타나,<sup>17)</sup> 대체적으로 흡착제의 종류에 따라 약간 상이한 결과를 나타낼 수 있으며 다른 금속들에 비해 크롬은 제거가 잘 되지 않는 것으로 판단되었다.

분말 활성탄과 입상 활성탄의 경우, 전체적으로 초기 중금속의 농도가 1.0mmole/l 이하의 낮은 농도에서도 20% 이하의 낮은 중금속 제거효율을 나타내었다. 납을 제거할 경우 다른 금속에 비해서는 약간 높은 중금속 제거효율을 나타내었으나, 전체적으로 중금속 제거효과를 기대할 수 없었다. 특히, 카드뮴에 있어서는 낮은 농도에서부터 제거효율이 저조하였다. Wilkins와 Yang<sup>18)</sup>은 입

상 활성탄과 *Saccharomyces cerevisiae*의 중금속 제거성을 비교하기 위하여 3가지 금속(구리, 카드뮴, 아연)을 이용하여 연속실험을 하였는데, 모든 중금속에서 입상 활성탄만을 이용한 결과는 생물흡착제인 *S. cerevisiae*를 이용한 경우보다 월등히 낮은 중금속 제거효율을 나타내었으며, 다만 구리의 경우 다른 중금속을 제거한 경우보다 다소 제거효율이 증진된 것으로 보고하였다.

#### 4. 결 론

게 껍질에 의한 중금속 제거 가능성과 그 효율성을 검토하기 위하여 양이온 교환수지(CER), 제올라이트, 입상 활성탄(GAC) 및 분말 활성탄(PAC)과 중금속 제거능, 초기 중금속 제거속도 및 중금속 제거효율을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 게 껍질과 양이온 교환수지의 경우, 시간에 따라 용액중 잔존하는 중금속 농도는 급격하게 감소하였으며, 실험한 0.5mmole/l의 초기 중금속 농도에서 24시간이 경과된 후의 잔존 중금속 농도는 대부분 0.01mmole/l 이하로 유지되었다. 게 껍질의 경우에는 모든 중금속 제거 실험이 약 6시간 이내에 평형에 도달하였으나, 양이온 교환수지의 경우에는 평형에 도달하는 데 12시간 이상 소요되었다.

2. 구리 제거실험에서는 낮은 농도에서 게 껍질에 의한 구리 제거량이 양이온 교환수지의 경우보다 조금 떨어지는 경향을 보였으나, 대부분의 중금속 제거에 있어서는 게 껍질이 다른 흡착제들에 비해 월등히 뛰어난 중금속 제거능력을 보였다.

3. 단위 질량당 중금속 제거량은 게껍질 > 양이온 교환수지 > 제올라이트 > 분말 활성탄 ≒ 입상 활성탄의 순이었으며, 모든 중금속 제거 실험에서 게 껍질이 가장 뛰어난 성능을 나타내었다.

4. 초기 중금속 제거속도는 실험에 사용된 재료의 종류나 중금속의 종류에 따라 상당한 차이를 나타내었으나, 실험에 사용된 모든 중금속들에 있어 초기 중금속 제거속도는 게 껍질 > 양이온 교환수지 > 제올라이트 > 분말 활성탄 ≒ 입상 활성탄의 순서로 나타났다.

5. 게 껍질을 이용한 경우 1.0mmole/l 이하의 모든 중금속 농도에서는 93~100%의 중금속 제거효율을 얻을 수 있었으며, 그 농도 이상에서는 급격한 제거효율의 감소를 관찰할 수 있었다. 이를 양이온 교환수지와 비교해 볼 때 비슷하거나 약간 높은 중금속 제거효율을 기대할 수 있으며, 제올라이트, 분말 활성탄 및 입상 활성탄에 비해서는 월등하게 높은 제거효율로 생각할 수 있다.

6. 실제 폐수처리 공정에서는 입상 활성탄이나 분말 활성탄이 많이 이용되고 있는데, 수중의 중금속을 보다 효율적이고 경제적으로 처리할 수 있는 게 껍질을 고도 폐수처리 공정에 응용할 수 있는 방안을 검토할 필요성이 있을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 1999년도 대구효성가톨릭대학교 학술연구 조성비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- 1) Volesky, B., 1990, Biosorption of heavy metals, CRC Press Inc., Boston. 3~5pp.
- 2) Akthar, N. Md., S. K. Sastry and M. P., 1993, Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass, Biotechnol. Lett., 17, 551~556.
- 3) Karavaiko, G. I., A. S. Kareva, Z. A. Avakian, V. I. Zakharova and A. A. Korenevsky, 1996, Biosorption of scandium and yttrium from solutions, Biotechnol. Lett., 18, 1291~1296.
- 4) Kratochvil, D., E. Fourest and B. Volesky, 1995, Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column, Biotechnol., Lett., 17, 777~782.
- 5) Leusch, A., Z. R. Holan and B. Volesky, 1995, Biosorption of heavy metals(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, J. Chem. Tech. Biotechnol., 62, 279~288.
- 6) Norberg, A. B. and H. Persson, 1984, Accumulation heavy-metal ions by *Zoogloea ramigera*, Biotechnol. Bioeng., 26, 239~246.
- 7) Young, P. and L. E. Macaskie, 1997, Removal of lanthanum, uranium and thorium from the citrate complexes by immobilized cells of *Citrobacter* sp. in a flow-through reactor: implications for the decontamination of solutions containing plutonium, Biotechnol. Lett., 19, 251~255.
- 8) Hunag, C. and C. P. Huang, 1996, Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal, Wat. Res., 30(9), 1985~1990.
- 9) Chang, J. S. and J. C. Huang, 1998, Selective adsorption/recovery of Pb, Cu and Cd with multiple fixed beds containing immobilized bacterial biomass, Biotechnol. Prog., 14, 735~741.
- 10) Tsezos, T., 1983, The role of chitin in uranium adsorption by *R. arrhizus*, Biotechnol. Bioeng., 25, 2025~2040.
- 11) Zhou, J. L., 1999, Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi, Appl. Microbiol. Biotechnol., 51, 686~693.
- 12) Yang, T. C. and R. R. Zall, 1984, Absorption of metals by natural polymers generated from seafood processing wastes, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 168~172.
- 13) Guibal, E., I. Saucedo, M. Jansson-Charrier, B. Delanghe and P. Le Cloirec, 1994, Uranium and vanadium sorption by chitosan and derivatives, Wat. Sci. Tech., 30(9), 183~190.
- 14) Tobin, J. M., D. G. Cooper and R. J. Neufeld, 1984, Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass, Appl. Environ. Microbiol., 47(4), 821~824.
- 15) Brady, J. M. and J. M. Tobin, 1995, Binding of hard and soft metal ions to *Rhizopus arrhizus* biomass, Enzyme and Microbial Technology, 17, 791~796.
- 16) Williams, C. J., D. Aderhold and R. G. J. Edyvean, 1998, Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions, Wat. Res., 32(1), 216~224.
- 17) Sampedro, M. A., A. Blanco, M. J. Llama and J. L. Serra, 1995, Sorption of heavy metals to *Phormidium laminosum* biomass, Biotechnol. Appl. Biochem., 22, 355~366.
- 18) Wilkins, E. and Q. Yang, 1996, Comparison of the heavy metal removal efficiency of biosorbents and granular activated carbons, J. Environ. Sci. Health, 31, 2111~2128.