

키틴에 의한 중금속 Cd(II), Pb(II)이온의 흡착 및 회수에 관한 연구

김은경* · 조영구** · 권영두*** · 박미아 · 김한수 · 박광하*

강릉대학교 환경응용화학공학과

*공주대학교 화학공학과

**삼척대학교 화학공학과

***동해대학교 환경공학과

(2002. 1. 16 접수)

Study on Adsorption and Recovery of Heavy Metal Ions, Cd(II) and Pb(II), by Chitin

Eun-Kyung Kim*, Young-Koo Cho**, Young-Du Kwon***, Mi-A Park,

Han-Soo Kim and Kwang-Ha Park*

Department of Environmental & Applied Chemical Engineering, Kangnung National University,
Kangnung, 210-702, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

**Department of Chemical Engineering, Samchok National University, Samchok 245-711, Korea

***Department of Environmental Engineering, Donghae University, Donghae 240-713, Korea

(Received Jan. 16, 2002)

요 약 : 수산가공 폐기물로 버려지는 게 껍질로부터 chitin을 추출하여 중금속 흡착제로 이용하였으며, 이 흡착제에 대해 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 흡착특성을 연구하였다. Chitin에 대한 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 흡착속도는 반응시간 2분경에 최대흡착량에 도달하였으며, 중금속 흡착에 미치는 pH의 영향은 두 이온 모두 pH 7.0>10.5>3.5순임을 알 수 있었다. Chitin에 대한 흡착률은 Cd(II)이온이 21~99%이며, Pb(II)이온이 24~95%이다. Cd(II)이온의 회수율은 22~53%이고, Pb(II)이온의 회수율은 22~73%로 나타났다. 이들 중금속 이온의 흡착양상은 Freundlich 흡착등온식에 비교적 잘 적용되었다.

Abstract : The adsorption characteristics of Cd(II) and Pb(II) ions has been studied by using chitin as an adsorbent. The pure chitin was obtained from the extraction of red-crab shell dumped by fish factory. Adsorption kinetics of Cd(II) and Pb(II) ions on the chitin reached at the maximum adsorption within two minutes. Adsorbed amounts of heavy metals were pH 7.0>10.5>3.5 in the following order. Adsorption ratio by chitin was 21~99% for Cd(II) ion and 24~95% for Pb(II) ion. Recovery ratio of Cd(II) ion on the chitin was 22~53%, and that of Pb(II) ion was 22~73%. The adsorption behavior of these heavy metals was explained well by Freundlich adsorption isotherm.

Key words : chitin, adsorption, recovery, heavy metal, batch method

★ Corresponding author

Phone : +82+(0)33-640-2401 Fax : +82+(0)645-2399

E-mail : khpark@kangnung.ac.kr

1. 서 론

과학 기술과 산업이 고도로 발전함에 따라 인간생활은 풍요로워졌으나 이로 인한 환경 오염은 날로 심각해져 각종 생물체의 생존과 직결되는 새로운 문제가 야기되고 있다. 생태학적으로 모든 생물은 생사와 관계없이 다른 생물에 대한 잠재적 먹이자원이며, 이들이 이상적인 대사과정을 거친다면 자연생태계에서는 폐기물이 거의 없게 된다. 그러나 먹이연쇄(food chain)의 흐름으로 인한 에너지 피라미드에서 중금속은 영양단계가 올라감에 따라 계속 체내에 농축되는 생물농축(biological accumulation)현상이 나타나는 유해한 물질로 각종 질병을 일으키는 주요 원인이 되고 있다. 따라서 이와 같은 물질을 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 절실히 요구되고 있다.

폐수 중의 중금속을 제거하기 위한 방법으로는 대부분 물리·화학적 방법으로 화학적 침전, 화학적 산화 및 환원법, 전기 분해법, 용매 추출법, 여과, 이온교환법, 막 분리법 등이 보편적으로 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 재래적 기술은 비효율적이거나 비용이 많이 소요되며, 특히 수용액 중의 중금속 농도가 1~100 mg/L 정도로 낮을 경우에는 제거 효율이 떨어지는 문제점을 안고 있다.¹ 또한 화학 약품의 사용과 중금속을 포함한 슬러지는 2차 오염 문제의 원인으로 대두되기도 한다.²

그러므로 이러한 물리·화학적 방법의 대안으로 생물체를 이용하여 중금속이나 방사성 물질 등을 제거하는 생물 흡착 공정법(biosorption process)이 대안으로 제시되고 있다. 하지만 이 방법은 중금속의 농도가 높을 경우 생유기체에 과량 흡수되어 생물체의 대사작용이 파괴되어 죽기 때문에 중금속의 제거에 한계가 있을 수밖에 없다. 따라서 최근에는 중금속 제거 목적으로 사체조류(non-living algal biomass)를 이용하는 방안이 연구되고 있다.^{3,5} 사체조류는 수처리 공정에 있어서 조류 배양시설을 필요로 하지 않는다는 장점을 지니고 있으며, 유독성 물질이 포함되어 있더라도 영향을 받지 않는 특징을 갖고 있다.⁶ 또한 사체조류에 흡착된 금속이온은 생조류의 대사작용에 의해 흡수된 금속과 달리 비교적 쉽게 회수할 수 있는 장점이 있다.⁷

일반적으로 생물질의 흡착은 중금속 이온과 고분자 물질의 작용기 사이의 상호작용에 의하여 일어나는 것으로 알려져 있으며⁸⁻¹³, 흡착제 입자의 크기, 반응시간,

폐수의 pH 변화^{14,15}, 중금속의 농도, 중금속 종류간의 흡착경쟁 등의 인자에 따라 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.¹⁶⁻¹⁹

국내에서도 이러한 생물질을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있는데 이²⁰등은 미역, 툇, 모자반을 이용하여 Ag⁺ 이온의 흡착을 연구하였고, 서²¹등은 *Saccharomyces cerevisiae*를 sodium alginate로 고정화시켜 Cd(II), Cu(II), Pb(II) 이온을 흡착시켰으며, 박²²⁻²⁵등은 구멍갈파래(*Ulva pertusa*)와 팽쟁이모자반(*Sargassum horneri*)을 이용하여 Cd(II), Pb(II) 이온의 흡착에 관한 연구를 수행하였다.

최근 식품 신소재 및 기능성 식품에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 특히 게, 새우, 가재 등과 같은 동물의 갑각에 풍부하게 존재하는 천연자원이며 여러 분야에 응용이 가능한 새로운 소재로서 각광을 받고 있는 물질인 chitin[(1→4)-2-acetamide-2-deoxy-β-D-glucan]²⁶이다. 그 구조가 셀룰로오스와 흡사하고 비교적 안정된 상태로 존재하여 물, 묽은 산, 알칼리 및 대부분의 유기용매에 불용성을 나타내므로, 용도상 많은 제약을 받아 초산염, 질산염, 황산염 에스테르, 메틸에테르 및 알칼리 chitin 등과 같은 유도체²⁶⁻²⁹로서 또는 chitosan으로 전환하여 사용하고 있다. Chitosan[(1→4)-2-amino-2-deoxy-β-D-glucan]은 chitin의 알칼리 처리에 의한 탈 아세틸화(deacetylation)와 분해를 거쳐 얻어지는데, 이는 구조적으로 양전하를 띠고 있으며, 다양한 관능기를 가지는 chitosan 유도체로 전환시켜 과일주스의 냉 안정제, 젤 안정제, 상처의 회복촉진제, 종이류의 습강도 향상제, 수처리 응집제³⁰ 등 광범위하게 이용되고 있다.

이와 같은 chitin과 chitosan은 질소를 약 7% 함유하는 아미노 다당류이므로 셀룰로오스와는 다른 면을 살리는 반응과 이용법이 개발될 가능성을 충분히 갖고 있는 새로운 소재로서 여러 분야에 응용이 기대되고, 또한 게 껍질을 이용한 수산폐기물의 재활용 측면에서도 그 이용가치가 높다고 하겠다.

본 연구에서는 동해안에 버려지는 게 껍질로부터 chitin을 추출하여 흡착제를 만들고, 이를 이용하여 batch법에 의해 중금속 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 pH 변화, 흡착제와의 반응시간, 농도변화에 따른 흡착특성을 분석하였다. 동시에 이들 중금속들을 정량적으로 회수함으로써 중금속 처리제로서의 활용 가능성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 측정기기 및 시약

중금속의 정량 실험은 UNICAM사의 Solar 939 Atomic Absorption Spectrophotometer를 이용하여 Cd(II) 이온 228.2 nm, Pb(II) 이온 217.0 nm의 분석조건에서 측정하였으며, 완충 용액 조제시의 pH 조절을 위해 Orion사의 Model 720 pH Meter를 사용하였다.

중금속 Cd(II) 및 Pb(II) 이온용액은 Aldrich사의 고순도 특급시약을 이용하여 일정농도로 희석하여 사용하였고, 실험에 사용한 증류수는 증류수제조장치-이온교환수지-Barnstead사 NANO pure system으로 연계하여 제조한 3차 증류수를 이용하였다.

순수한 chitin과 중금속이 흡착된 chitin의 구조를 검토하기 위하여 조제된 chitin을 200 mesh로 마쇄한 다음 KBr 분말 10 mg 정도를 정확히 취하여 표준 pellet을 만들었다. KBr 분말 100 mg에 chitin 분말 2 mg을 취하여 vibration mill에서 10분간 완전히 혼합한 후 시료 pellet을 만들어 FT-IR Spectrophotometer(Jasco FT-IR 460)로 4,000~600 cm⁻¹ 영역에서 각각 작용기의 흡수파장에 대한 흡광도를 측정하였다.

2.2. 흡착제의 조제

흡착제로 사용한 chitin은 수산 가공공장에서 가공 후 폐기물로 버려지는 붉은 대게(*Chinonecetes japonicus*)의 갑각을 이용하여 게 껍질의 표면에 붙어 있는 미생물 및 염분을 제거하고자 증류수로 수 차례 씻은 다음 1차 통풍 건조시킨 후 오븐 속에서 50 °C로 3일간 건조시킨 다음 40~60 mesh로 분쇄하였다. 본 시료의 중금속 포함 유무를 조사한 후 중금속이 검출되지 않은 시료만을 선택하였다.

분쇄한 원료 갑각에 2 M HCl 용액에 넣고 30분 간격으로 교반하면서 3시간 동안 처리하여 불용성 물질을 제거한 후 상등액을 취하여 50 °C에서 열풍 건조하였다. 열풍 건조한 분말시료를 1 M NaOH 용액에 넣고 100 °C에서 3시간 이상 반응시켜 단백질을 제거한 후 증류수로 깨끗이 씻어 chitin을 조제하였다.³¹

2.3. Batch법에 의한 흡착 실험

실험방법 2.2에 의해 조제된 흡착제 0.25 g을 취하여 pH 3.5, 7.0, 10.5로 조절된 완충용액 50 mL에 각각 넣어 충분히 침윤되도록 30분간 120 rpm으로 진탕

하였으며, 진탕 후 완충용액을 Büchner funnel을 이용하여 여과하였다.

충분히 침윤된 흡착제를 여러 가지 농도(100~800 mg/L)로 조제된 Cd(II) 및 Pb(II) 이온용액 15 mL에 각각 넣은 후 진탕기에서 120 rpm의 속도로 진탕하면서 흡착시켰다. 흡착시간은 30, 60, 120, 600 sec 그리고 12시간으로 변화시키면서 흡착실험을 하였으며, 흡착 시간 완료 후 각각의 상등액을 취하여 중금속의 양을 측정하였다.

처음 조제된 Cd(II) 및 Pb(II) 이온농도(A)에서 상등액 중에 함유된 Cd(II) 및 Pb(II) 이온농도(B)의 차(A-B)로 흡착량을 계산하였고 중금속의 흡착량은 흡착제 1 g에 대한 값으로 환산하였으며 흡착량에 따른 흡착률도 산출하였다.

2.4. 중금속 이온의 회수실험

중금속 이온이 흡착된 흡착제를 0.4 M HNO₃ 50 mL가 들어있는 삼각플라스크에 넣고 200 rpm의 속도로 30분간 진탕시켜 중금속 이온을 chitin으로부터 유리시킨 다음 Büchner funnel을 이용하여 여과하였다.

삼각플라스크의 내벽과 여과기의 기벽에 붙어있는 유리된 중금속 이온을 증류수로 여러 번 씻어 흘러보내면서 회수하였으며, 이 여액 중에 포함된 중금속의 양을 AA Spectrophotometer로 정량하여 회수량을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응시간 및 pH 변화에 따른 흡착량 변화

Cd(II) 이온농도 500 mg/L인 이온용액에 pH를 3.5, 7.0, 10.5로 조절된 chitin을 넣고 120 rpm의 속도로 교반시키면서 반응시간을 30, 60, 120, 600 sec와 12시간으로 달리하여 실험하였다. 그 결과 Cd(II) 이온용액에 대해 반응시간과 pH 변화에 따른 Cd(II) 이온의 흡착량을 Fig. 1에 나타내었고, 동일실험 조건에서 Pb(II) 이온용액에 대해서는 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 반응시간에 따른 500 mg/L 농도의 Cd(II) 이온용액 15 mL과 흡착제 0.25 g(흡착제 1 g당 Cd(II) 이온의 양: 30 mg)에서 pH 3.5의 경우를 살펴보면 반응시간 30 sec에서 Cd(II) 이온의 흡착량은 7.34 mg(흡착률: 24%)이며, 60 sec에서 8.72 mg(29%), 120 sec에서 8.98 mg(30%), 600 sec에서 9.01 mg(30%),

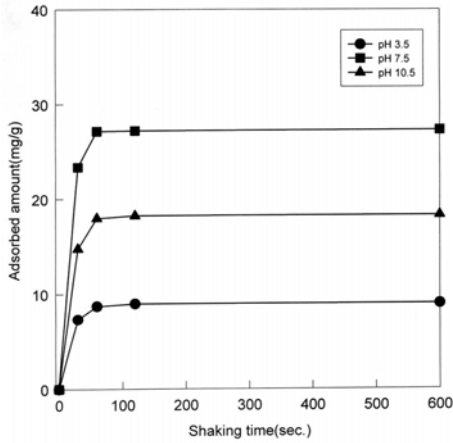


Fig. 1. The adsorbed amount of Cd(II) ion on chitin by the various shaking time and pH condition.

12시간 경과 후 9.12 mg(30%)이다. pH 7.0의 경우 반응시간 30 sec에서 23.38 mg(78%), 60 sec에서 27.17 mg(91%), 120 sec 에서 27.22 mg(91%), 600 sec에서 27.31 mg(91%), 12시간 경과 후 27.31 mg(91%)이다. pH 10.5의 경우 반응시간 30 sec에서 14.78 mg(49%), 60 sec에서 17.99 mg(60%), 120 sec에서 18.25 mg(61%), 600 sec에서 18.30 mg(61%), 12시간 경과 후 18.28 mg (61%)이다. 이 결과로부터 모든 pH 영역에서 반응시간 120 sec(2분)가 경과하면서 Cd(II) 이온의 흡착이 더 이상 일어나지 않는 최대흡착량에 도달하였다. 또한 pH 변화에 따른 최대흡착량을 비교해 보면 pH 7.0에서 90% 이상의 흡착률을 나타냈으며, 이는 pH 3.5에 비해 3배 이상 흡착효과를 보였으며, pH 10.5에 비해서는 1.5배정도 흡착률이 높았다. 다시 말해 Cd(II) 이온의 흡착 경향은 중성인 pH 7.0의 조건에서 가장 높은 흡착률을 나타낸다고 할 수 있다.

위의 사실은 chitin에 의해 구리와 카드뮴의 흡착량이 산성인 pH 3.5에서 흡착량이 가장 낮았으며 산성에서 중성으로 갈수록 흡착량이 증가한다는 Kurita 등³²의 연구와 일치하는 결과이다.

Fig. 2에서 Pb(II) 이온은 Cd(II) 이온과 비교해 pH 변화에 따라 흡착량에서 다소 차이가 있지만 전체적인 흡착경향이 유사하므로 반응시간에 따른 최대흡착량을 나타내는 pH 7.0의 경우만을 살펴보면 반응시간 30 sec에서 Pb(II) 이온의 흡착량은 19.65 mg(흡착률: 66%)이며, 60 sec에서 22.18 mg(72%), 120 sec에서 22.23 mg(74%), 600 sec에서 22.23 mg(74%), 12시간 경과 후 22.23 mg

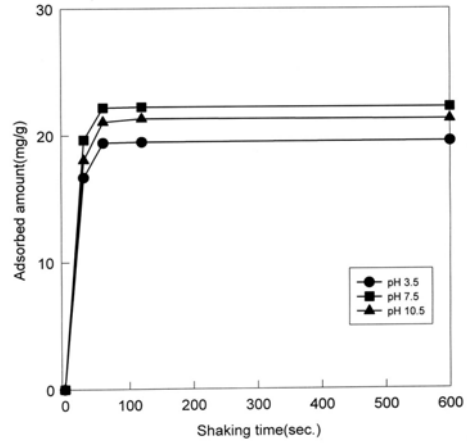


Fig. 2. The adsorbed amount of Pb(II) ion on chitin by the various shaking time and pH condition.

(74%)이다. Cd(II) 이온과 마찬가지로 모든 pH 영역에서 반응시간 120 sec(2분)가 경과하면서 Pb(II) 이온의 흡착이 더 이상 일어나지 않는 최대흡착량에 도달하였다. 또한 pH 변화에 따른 최대흡착률을 비교해 보면 pH 7.0에서 70% 이상의 흡착률을 나타냈으며, 이는 pH 3.5에 비해 1.1배 이상 흡착효과를 보였으며, pH 10.5와는 거의 비슷한 흡착률을 보였다. 다시 말해 Pb(II) 이온의 흡착능력도 중성인 pH 7.0에서 가장 높은 흡착률을 나타내었다.

위에서 살펴본 바와 같이 모든 pH 영역에서 Cd(II) 및 Pb(II) 이온 모두 반응시간 2분경에 최대흡착량에 도달하였으며, Cd(II) 이온의 최대흡착률이 Pb(II) 이온에 비해 1.2배 높은 것으로 나타났다.

3.2. 중금속 농도 및 pH 변화에 따른 흡착량 변화

Cd(II) 이온용액의 농도를 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 mg/L로 달리하면서 pH를 3.5, 7.0, 10.5로 조절된 chitin을 Cd(II) 이온용액에 각각 넣고 120 rpm의 속도로 12시간동안 충분히 교반시킨 후 Cd(II) 이온용액의 농도에 따른 흡착량의 관계를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 Cd(II) 이온용액의 농도변화에 따른 흡착 특성을 살펴보면, 100 mg/L 농도의 Cd(II) 이온용액 15 mL와 흡착제 0.25 g(흡착제 1 g당 Cd(II)이온의 양: 6 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 1.27(흡착률: 21%), pH 7.0에서 5.96(99%), pH 10.5에서 4.21(70%)이다. 200 mg/L 농도(Cd(II) 이온의 양: 12 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 5.52(46%), pH 7.0에서 11.97(98%),

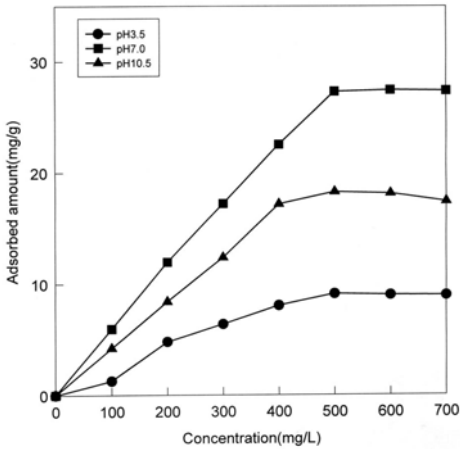


Fig. 3. The adsorbed amount of Cd(II) ion on chitin by various concentration and pH condition.

pH 10.5에서 8.42(70%)이다. 300 mg/L 농도(Cd(II) 이온의 양: 18 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 6.39(35%), pH 7.0에서 17.22(96%), pH 10.5에서 11.20(62%)이다. 400 mg/L 농도(Cd(II) 이온의 양: 24 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 8.07(34%), pH 7.0에서 22.54(94%), pH 10.5에서 17.18(71%)이다. 500 mg/L 농도(Cd(II) 이온의 양: 30 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 9.12(30%), pH 7.0에서 27.31(91%), pH 10.5에서 18.28(61%)이다. 600 mg/L 농도(Cd(II) 이온의 양: 36 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 9.01(25%), pH 7.0에서 27.44(76%), pH 10.5에서 18.13(50%)이다. 700 mg/L 농도(Cd(II) 이온의 양: 36 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 8.98(21%), pH 7.0에서 27.38(65%), pH 10.5에서 17.41(41%)로 나타났다.

최대흡착률을 보이는 pH 7.0의 중성에서 Cd(II) 이온용액의 농도가 증가함에 따라 흡착률은 99%에서 65%로 감소하였다. Cd(II) 이온용액의 농도 500 mg/L까지는 90%이상의 흡착률을 보였으며, 그 이상 Cd(II) 이온용액의 농도가 증가하면서 흡착률은 91%에서 65% 감소하였으며 흡착량은 27.31~27.44 mg으로 거의 일정하였다. 이는 chitin 1 g에 대한 Cd(II) 이온의 흡착용량이 한계에 도달하였기 때문으로 생각되며, chitin 1 g에 대한 최대흡착량은 27.44 mg임을 알 수 있다. 흡착용량이 한계에 도달한 Cd(II) 이온용액의 농도 600 mg/L (pH 7.0)에서 흡착률은 Cd(II) 이온용액의 농도 500 mg/L의 경우와 비교해 1.2배 떨어지지만 흡착량이 27.44 mg으로 가장 많았으며, 산성에 비해 3배

로 흡착이 잘 되었으며, 알칼리성에 비해 1.5배 흡착이 잘 되었다.

한편 Pb(II) 이온용액의 농도를 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 mg/L로 달리하면서 pH를 3.5, 7.0, 10.5로 조절된 chitin을 각각 Pb(II) 이온용액에 넣고 120 rpm의 속도로 교반하면서 반응시간 12시간 경과 후 Pb(II) 이온용액의 농도에 따른 흡착량의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

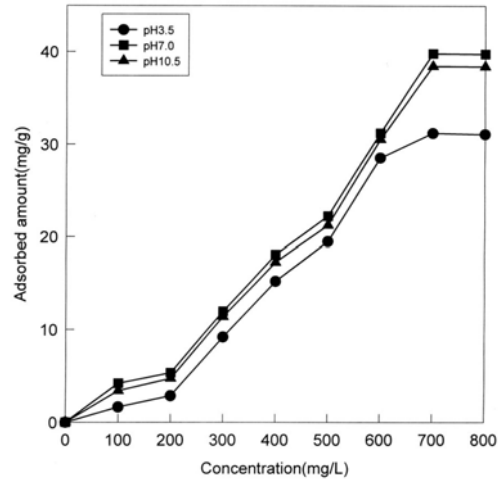


Fig. 4. The adsorbed amount of Pb(II) ion on chitin by various concentration and pH condition.

Fig. 4에서 Pb(II) 이온용액의 농도변화에 따른 흡착 특성을 살펴보면 100 mg/L농도의 Pb(II) 이온용액 15 mL과 흡착제 0.25 g(흡착제 1 g당 Pb(II) 이온의 양: 6 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 1.63(흡착률: 27%), pH 7.0에서 4.16(69%), pH 10.5에서 3.38(56%)이다. 200 mg/L 농도(Pb(II) 이온의 양: 12 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 2.83(24%), pH 7.0에서 5.31(44%), pH 10.5에서 4.69(39%)이다. 300 mg/L 농도(Pb(II) 이온의 양: 18 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 9.19(51%), pH 7.0에서 11.98(67%), pH 10.5에서 11.40(63%)이다. 400 mg/L 농도(Pb(II) 이온의 양: 24 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 15.25(64%), pH 7.0에서 18.10(75%), pH 10.5에서 17.29(72%)이다. 500 mg/L 농도(Pb(II) 이온의 양: 30 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 19.50(65%), pH 7.0에서 22.23(74%), pH 10.5에서 21.24(71%)이다. 600 mg/L 농도(Pb(II) 이온의 양: 36 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 28.54(79%), pH 7.0에서 31.23(87%),

pH 10.5에서 30.55(85%)이다. 700 mg/L 농도(Pb(II) 이온의 양: 42 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 31.23(74%), pH 7.0에서 39.81(95%), pH 10.5에서 38.43(92%)이다. 800 mg/L 농도(Pb(II) 이온의 양: 48 mg)의 경우, 흡착량은 pH 3.5에서 31.11(65%), pH 7.0에서 39.76(83%), pH 10.5에서 38.39(80%)로 나타났다.

최대흡착량을 보이는 pH 7.0의 중성 조건에서 Pb(II) 이온용액의 농도가 증가함에 따라 흡착률은 44%에서 95%로 증가하였다. Pb(II) 이온용액의 농도 500 mg/L까지는 80% 이하의 흡착률을 보였으며, 그 이상 Pb(II) 이온용액의 농도가 증가하면서 Pb(II) 이온의 흡착량은 31.23~39.81 mg으로 계속 증가하였고, 700 mg/L농도의 Pb(II) 이온용액에서는 39.81 mg의 최대흡착량을 나타내었다. 따라서 chitin 1g에 대한 최대흡착량은 39.81 mg임을 알 수 있다. 흡착용량이 한계에 도달한 700 mg/L농도의 Pb(II) 이온용액에서 중성인 pH 7.0에서 Pb(II)이온의 흡착량이 산성조건에서의 흡착량에 비해 1.3배로 흡착량이 많았으며, 알칼리성에 비해 약간 많았다.

Cd(II) 및 Pb(II) 이온 모두 산성인 pH 3.5에서는 양성자들이 전자를 줄 수 있는 자리와 결합하기 때문에 흡착조건이 불리해진 것이고, 알칼리성인 pH 10.5에서는 Cd(OH)₂나 Pb(OH)₂와 같은 수산화물을 형성하기 때문에 흡착효율이 떨어진 것으로 판단된다. 그러므로 중성인 pH 7.0에서 흡착효율이 가장 좋게 나타난 것으로 본다.

흡착능력이 가장 좋은 조건인 pH 7.0에서 200 mg/L 농도의 Cd(II) 이온의 흡착량은 11.97 mg이고 Pb(II) 이온의 흡착량은 5.31 mg으로 Cd(II) 이온의 흡착능력이 2.2배 크게 나타났다. 동일 pH조건에서 700 mg/L 농도의 Cd(II) 이온의 흡착량은 27.38 mg이고 Pb(II) 이온의 흡착량은 39.81 mg으로 오히려 Pb(II) 이온의 흡착능력이 1.5배 우수한 것으로 나타났다. 그리고 Cd(II) 및 Pb(II) 이온이 이온농도 500 mg/L까지는 Cd(II) 이온의 흡착량이 Pb(II) 이온 보다 많으며 흡착량이 계속 증가한다. 그러나 그 이상의 농도에서는 Cd(II) 이온이 최대흡착량에 도달하여 더 이상 흡착량이 증가하지 않는 데 반해 Pb(II)이온은 500 mg/L를 초과하는 농도에서도 계속 증가하는 경향을 보이며 Pb(II) 이온의 흡착량이 Cd(II) 이온보다 1.1~1.5배 많은 것을 알 수 있다.

한편 중금속이 흡착되지 않은 순수한 chitin, Cd(II) 이온이 흡착된 chitin, 그리고 Pb(II) 이온이 흡착된 chitin의

구조를 검토하기 위하여 FT-IR Spectrophotometer로 4,000~600 cm⁻¹ 영역에서 각 작용기의 흡광도를 측정할 결과 Fig. 5에 나타내었다.

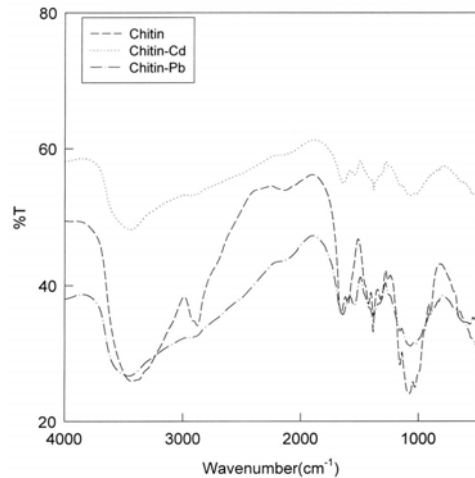


Fig. 5. IR spectra of pure chitin and adsorbed Cd(II) and Pb(II) ions on the chitin.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 순수한 Chitin의 적외선 흡수스펙트럼을 보면 3,400 cm⁻¹ 부근에서 -OH의 신축진동에 기인되는 흡수가 나타나 있고, 2,900 cm⁻¹ 부근에서 -CH₂-의 신축진동에 기인되는 흡수가 나타나고 있다. 또한 1,700 cm⁻¹ 부근에서 C=O기에 기인한 강한 흡수 띠와 1,550 cm⁻¹에서는 N-H 굽힘진동, 1,320 cm⁻¹에서는 C-N 신축진동에 기인되는 흡수가 관측되고 있다.

그러나 순수한 chitin에 비해 중금속이 흡착된 chitin의 스펙트럼이 전반적으로 파수(cm⁻¹)가 작은 쪽으로 shift가 일어났다. 그 이유는 chitin과 중금속이 흡착을 일으켜서, chitin은 Lewis 염기로 중금속은 Lewis 산으로 작용함으로써 전자는 중금속 쪽으로 이동이 일어나게 된다. 따라서 chitin의 흡착 활성자리와 금속의 흡착 결과 인근 결합의 전자밀도가 감소하게 되어 상대적으로 적은 에너지로도 신축진동과 굽힘진동을 일으키게 되므로 스펙트럼이 전체적으로 오른쪽으로 shift한 것으로 해석할 수 있고, 이는 chitin과 중금속이 흡착되었다는 것을 의미하는 것이다. 또한 Cd(II) 이온이 흡착된 chitin과 Pb(II) 이온이 흡착된 chitin의 스펙트럼의 형태가 유사한 것으로 보아 활성자리가 같은 곳에서 흡착이 일어났다고 볼 수 있다. 또한 Cd(II) 이온이 Pb(II) 이온에 비해 상대적으로 흡

수세기가 작게 나타났는데 이는 아마도 Cd(II) 이온이 Pb(II) 이온에 비해 이온크기가 작음으로 인해 전자밀도가 크게 되어 chitin과의 흡착이 더 강하게 이루어졌을 것으로 판단된다.

3.3. Chitin에 흡착된 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 회수율 비교

Chitin에 의해 흡착된 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 회수율을 알아보기 위해 중금속 이온이 흡착된 흡착제를 0.4N HNO₃ 50 mL가 들어있는 삼각플라스크에 넣고 200 rpm의 속도로 30분간 진탕시켜 중금속 이온을 chitin으로부터 회수하였으나, 두 이온 모두 300 mg/L 이상에서는 gel화되어 중금속의 회수가 불가능하였다. 따라서 회수 가능한 200 mg/L농도의 Cd(II) 및 Pb(II) 이온용액의 흡착실험에서 흡착된 chitin으로부터 회수한 결과를 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

Table 1. Recovery ratio of Cd(II) ion from the chitin at various pH condition.

Conc.	Cd(II) ion			Recovery ratio(%)
	pH	Max. Adsorbed amount (mg/g)	Max. Recovered amount (mg/g)	
200 mg/L	3.5	5.61	1.24	22.10
	7.0	11.96	5.27	44.06
	10.5	8.32	4.39	52.76

Table 2. Recovery ratio of Pb(II) ion from the chitin at various pH condition.

Conc.	Pb(II) ion			Recovery ratio(%)
	pH	Max. Adsorbed amount (mg/g)	Max. Recovered amount (mg/g)	
200 mg/L	3.5	2.80	2.05	73.21
	7.0	5.30	1.39	26.23
	10.5	4.69	1.03	21.96

Table 1에서 Cd(II) 이온의 경우 pH 3.5에서의 최대 흡착량은 5.61 mg이고 회수량은 1.24 mg으로 회수율이 22.10%이며, pH 7.0에서의 최대흡착량은 11.96 mg이고 회수량은 5.27 mg으로 회수율이 44.06%이며, pH 10.5에서의 최대흡착량은 8.32 mg이고 회수량은 4.39 mg으로 회수율이 52.76%이었다. Table 2로부터 Pb(II) 이온의 경우 pH 3.5에서의 최대흡착량은 2.80 mg이고

회수량은 2.05 mg으로 회수율이 73.21%이며, pH 7.0에서 최대흡착량은 5.30 mg이고 회수량은 1.39 mg으로 회수율이 26.23%이며, pH 10.5에서 최대흡착량은 4.69 mg이고 회수량은 1.03 mg으로 회수율이 21.96%이었다.

pH 변화에 따라 Cd(II) 이온과 Pb(II) 이온의 회수율을 비교해 보면, pH 3.5에서 Pb(II) 이온이 3.3배 높은 회수율을 나타내며, pH 7.0에서 Cd(II) 이온이 1.7배 높은 회수율을 나타내며, pH 10.5에서 Cd(II) 이온이 2.4배 높은 회수율을 나타내었다. Cd(II) 이온의 회수율은 산성에서 알칼리성으로 갈수록 회수율이 증가하였으며, Pb(II) 이온의 회수율은 산성에서 알칼리성으로 갈수록 회수율이 감소하였다.

3.4. 흡착등온식에 의한 흡착특성

흡착질의 평형농도와 평형 흡착량의 정량적 관계 및 상호작용을 나타내는 여러 종류의 흡착등온식(Henry식, Freundlich식, Langmuir식 등)이 보고되어 왔다. Freundlich 흡착등온식은 유기체에 의한 중금속 이온의 흡착관계를 잘 설명하는데 비교적 잘 이용되는 방법중의 하나이다. Freundlich 흡착등온식의 일반적인 형태는 다음과 같이 표현될 수 있다.³³

$$X/M = KC_e^{1/n} \tag{1}$$

여기서,

X/M : 흡착제 1 g당 중금속 흡착량(mg/g)

C_e : 흡착 후 중금속 평형농도(ppm)

K : 흡착용량상수

1/n : 중금속 친화상수

식 (1)을 양변에 로그를 취하여 다시 정리하면 일차식의 형태로 표현할 수 있다.

$$\log(X/M) = \log K + (\log C_e)/n \tag{2}$$

따라서 식 (2)로부터 logC_e와 log(X/M)의 관계를 직선식으로 표현할 때 logK는 y절편을 나타내고 그리고 1/n은 직선의 기울기를 나타낸다.

Chitin에 대한 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 Freundlich 흡착등온식을 Fig. 6에 나타내었다.

일반적으로 상수 K와 1/n의 물리적인 의미는 확실히 알려져 있지 않지만, 대부분의 경우 K는 흡착능력을

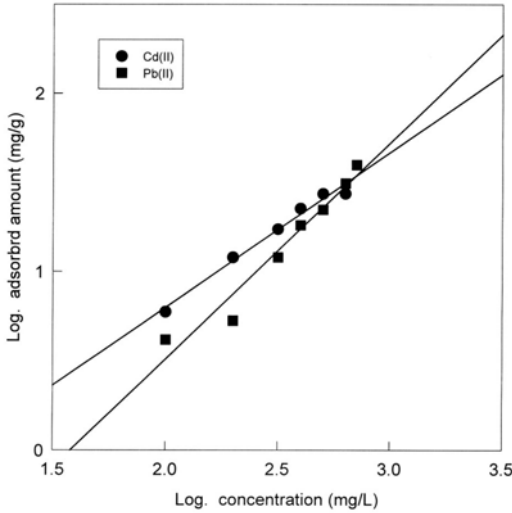


Fig. 6. Linearized Freundlich isotherm for adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions on the chitin.

나타내고, $1/n$ 은 반응에너지 혹은 흡착강도와 관련이 있는 상수이다.³⁴

Fig. 6에서 나타난 바와 같이 두 흡착등온식 모두 실험결과와 어느 정도 잘 일치하였으며, 이 때 Freundlich 상수를 비교해 보면 Cd(II) 이온의 K 값은 0.1144이고, Pb(II) 이온은 0.0159를 나타내었다. 그리고 Cd(II) 이온의 $1/n$ 의 값은 0.8702이고 Pb(II) 이온은 1.1624를 나타내었다. 다시 말해 Cd(II) 이온의 K 값이 Pb(II) 이온에 비해 크고 $1/n$ 값은 작은 것으로 보아 Cd(II) 이온의 흡착친화도가 우수한 것으로 이해 할 수 있다. 이것은 이온농도 500 mg/L(x 값 : 2.699)까지 Cd(II) 이온의 흡착능력이 전반적으로 우수한 실험결과를 뒷받침하는 것이다. 흡착능력이 우수하면 최대흡착량도 커야하는 것이 일반적인 생각이나, chitin 1g에 대한 Cd(II) 이온의 최대흡착량은 이온농도 600 mg/L(x 값: 2.778 mg/L)에서 27.44 mg/g(y 값: 1.438 mg/g)이고, Pb(II) 이온의 최대흡착량은 이온농도 700 mg/L(x 값: 2.845 mg/L)에서 39.81 mg/g(y 값: 1.600 mg/g)으로 나타났다.

흡착등온식으로부터 회귀직선의 결정계수를 나타내는 r^2 값은 Cd(II) 이온 0.9820, Pb(II) 이온 0.9435이고, Cd(II) 이온의 유의확률은 0.0001, Pb(II) 이온 0.0012이다. 이는 두 이온 모두 가설검정 $H_0: \beta_1=0$ 을 기각한다는 것이며, 즉 유의수준 5% 이하로 회귀직선이 매우 의미가 있다는 것을 뜻하는 것이다. 따라서 본 흡착이 Freundlich 흡착등온식을 잘 따르는 것으로 판단할 수 있다.

4. 결론

Chitin에 대한 중금속 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 흡착 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Chitin에 대한 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 흡착량에 미치는 pH의 영향은 pH 7.0>10.5>3.5순으로 나타났다. 이는 산성인 pH 3.5에서는 양성자들이 전자를 줄 수 있는 자리와 결합하기 때문에 흡착조건이 불리해지고, 알칼리성인 pH 10.5에서는 Cd(OH)₂나 Pb(OH)₂와 같은 수산화물을 형성하기 때문에 흡착효율이 떨어진 것으로 판단된다. 그러므로 중성인 pH 7.0에서 흡착효율이 가장 좋게 나타난 것으로 본다.
2. Chitin에 대한 Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 흡착속도는 이온용액의 전체 농도영역에서 반응시간 2분 경에 최대흡착량에 도달하였다. 흡착이 가장 많이 일어나는 중성인 pH 7.0에서 chitin 1g에 대한 최대흡착량은 Cd(II) 이온이 27.44 mg이고, Pb(II) 이온이 39.81 mg으로 나타났다. 또한 전체 농도영역에서 chitin에 대한 흡착률은 Cd(II) 이온이 21~99%, Pb(II) 이온이 24~95%로 나타났다. 중금속 이온용액의 농도 500 mg/L까지는 Cd(II) 이온의 흡착률이 크고, 500 mg/L 이상의 농도에서는 오히려 Pb(II) 이온의 흡착률이 큰 것을 알 수 있었다.
3. 적외선 흡수스펙트럼 분석에서 순수한 chitin에 비해 중금속이 흡착된 chitin의 스펙트럼이 전반적으로 파수(cm^{-1})가 작은 쪽인 오른쪽으로 shift가 일어났다. 이 현상은 chitin과 중금속이 흡착되었다는 것을 의미하는 것이다. 또한 Cd(II) 이온이 흡착된 chitin과 Pb(II) 이온이 흡착된 chitin의 스펙트럼의 형태가 유사한 것으로 보아 활성자리가 같은 곳에서 흡착이 일어났다고 볼 수 있다.
4. Chitin에 흡착된 중금속 이온의 회수율은 Cd(II) 이온이 22.10~52.76%로 산성에서 알칼리성으로 갈수록 증가하였으며, Pb(II) 이온은 21.96~73.21%로 산성에서 알칼리성으로 갈수록 감소하였다.
5. Freundlich 상수를 보면 Cd(II) 이온의 K 값이 Pb(II) 이온에 비해 크고, $1/n$ 값은 작은 것으로 보아 Cd(II) 이온이 흡착친화도가 우수하였다. 이것은 이온농도 500 mg/L까지 Cd(II) 이온의 흡착

능력이 전반적으로 우수한 실험결과를 뒷받침하는 것이다. Cd(II) 및 Pb(II) 이온의 농도에 따른 흡착량에 대한 데이터를 흡착등온식에 적용시킨 결과 유의수준 5% 이하로 모두 Freundlich 흡착 등온식에 잘 따르는 것으로 고찰되었다.

참고 문헌

1. B. Volesky, "Biosorption and biosorbents," Biosorption of Heavy metals, CRC Press, Boston, 3-5(1990).
2. D. Brady, A. Stoll, and F. R. Duncan, *Environmental Technology*, **15**, 428-429(1994).
3. F. E. Sami and H. J. Abdel, *Egypt. J. Microbio. 1*, **21**, 263(1983).
4. T. Skowronski and M. Przytocka, *Chemosphere*, **15**, 77(1983).
5. EPA Report No. 540/5-90/005a, *cincinnati, OH*, August (1990).
6. P. O. Harris and G. J. Ramelow, *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 220(1990).
7. D. Khummongkol, G. S. Canterford and C. Freyer, *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2643(1982).
8. H. Crist, K. O. Norman Shank and M. Nguyen, *Env. Sci. Tech.*, **15**, 1212(1981).
9. N. J. Robinson, *Journal of Applied Phycology*, **1**, 5(1989).
10. J. Pavicic, B. Raspor and D. Martincic, *Marine Biology*, **115**, 435(1993).
11. N. J. Robinson and P. J. Jackson, *Physiol. Plant*, **67**, 499(1986).
12. G. H. Wikfors, A. Neeman and P. J. Jackson, *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **79**, 163(1991).
13. M. J. Bebianno and W. J. Langston, *Marine Biology*, **108**, 91(1991).
14. S. C. Gupta and P. B. Goldsrough, *Plant Physiol.*, **97**, 306(1991).
15. H. B. Xue, W. Stumm and L. Sigg, *Wat. Res.*, **22**(7), 917(1988).
16. R. W. Henderson, D. S. Andrews, G. R. Lightsey and N. A. Poonawala, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **17**, 355(1976).
17. I. R. Davinson T. H. Reed, *Phycologia*, **24**, 449 (1985).
18. M. Tsezos and T. J. Horikohi, *Appl. Microbiol.*, **16**, 88(1982).
19. M. S. Masri and M. Friendman, *Environmental Science and Technology*, **7**, No. 10(1973).
20. M. G. Lee, J. H. Suh and S. K. Kam, *J. Kor. Env. Sci. Soc.*, **6**(15), 531(1997).
21. K. H. Ahn, Y. K. Shin and K. H. Suh, *J. Kor. Env. Sci. Soc.*, **6**(1), 61(1997).
22. K. H. Park, Y. H. Kim, M. A. Park, S. I. Park, T. J. Kim and K. C. Lee, *J. Kor. Env. Sci. Soc.*, **7**(6), 803 (1998).
23. K. H. Park, B. O. Jun, H. S. Kim and Y. H. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **9**(4), 373(1996).
24. K. H. Park, M. A. Park, K. H. Kim and Y. H. Kim, *Anal. Sci. & Tech.*, **12**(5), 360(1999).
25. K. H. Park, M. A. Park and Y. H. Kim, *Anal. Sci. & Tech*, **13**(3), 368(2000).
26. Foster, A. B. and Webber, J. M., *Advances in Carbohydrate Chemistry*, **15**, 371-393(1960).
27. M. Rockstein, "Biochem. of Insects, Univ. of Miami Coral Gable", Florida Academic Press, New York 1978.
28. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, Oxford 1977.
29. P. R. Austin, and Sennet, S., "Chitin in Nature and technology", Plenum press, New York 1986.
30. J. S. Hong, H. G. Kim, G. H. and Lee, H. S. Ahn, *J. of KSEE*, **6**(2), 63-71(1984).
31. B. Y. Son, K. T. Lee and O. J. Kang, *J. Chitin Chitosan*, **5**(4). 228-223(2000).
32. D. Kurita, Y. Koyma and S. Chikaoka, *Polymer. J.*, **20**. 1083-1089(1988).
33. Metcalf & Eddy, "Wastewater engineering", 3rd ed., McGraw-Hill, 318-319(1991).
34. F. L. Slejko, "Adsorption Technology : A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application", Marcel Dekker, New York 1985.