

산-염기 처리한 게 껍질에 의한 수중의 납 이온 제거

김 동 석

대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공
(2002년 9월 9일 접수; 2003년 4월 11일 채택)

Removal of Pb²⁺ ion from aqueous solution using crab shell treated by acid and alkali

Dong-Seog Kim

Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
(Manuscript received 9 September, 2002; accepted 11 April, 2003)

In order to examine the pre-treatment effect of crab shell on Pb²⁺ removal by crab shell in aqueous solution, acid and alkali pre-treated crab shell were used. Electron microscopy techniques such as TEM (transmission electron microscopy) and SEM (scanning electron microscopy), and EDX (energy dispersive X-ray) and FTIR (Fourier transform infrared) spectrometry techniques were used to investigate the process of Pb²⁺ removal by acid and alkali pre-treated crab shell. The Pb²⁺ removal by acid pre-treated crab shell was much lower than that by untreated crab shell because of the decrease of CaCO₃ from the crab shell. However, the Pb²⁺ removal by alkali pre-treated crab shell increased compared to that by untreated crab shell. The results were confirmed by TEM, SEM, EDX and FTIR.

Key words : Crab shell, Acid pre-treatment, Alkali pre-treatment, TEM, SEM, FTIR, EDX

1. 서 론

도금공장, 채광 공정 또는 무두질 공정 등에서 배출되는 폐수는 오래 전부터 그 구성성분과 함유되어 있는 다양한 중금속들로 인하여 주변 하천이나 지하수 및 토양에 치명적인 오염을 유발하는 가장 유독한 산업폐수 중의 하나로 인식되어 왔다. 이러한 중금속들의 대부분은 카드뮴(Cd), 크롬(Cr), 납(Pb), 수은(Hg) 등으로서 생물학적으로 분해가 안되고 생체 내에 축적되어 다양한 질병이나 문제를 야기할 수 있다. 수중의 중금속들은 직접 또는 간접적으로 인체에 악영향을 미칠 뿐만 아니라, 수중 생물 또는 미생물의 오염물질 분해능력을 저감 시킴으로써 수질의 자정작용을 방해하는 등 생태계에 큰 악영향을 미치므로, 이들 중금속의 효과적인 처리를 위한 기술개발이 절실히 요구되고 있다.

중금속이 함유된 폐수의 처리방법으로 화학적 침

전, 이온교환, 용매 추출, 전기분해, 여과, 증발, 막 분리 방법 등이 많이 이용되고 있다. 이 방법들은 모두 실용 가능한 방법이나 대부분 전 처리가 필요하거나 2차 오염이 발생하는 등의 문제점들이 있다. 특히 수용액 중의 중금속 농도가 1~100 mg/l 정도로 낮을 경우에는 비효율적이고 비용이 비싸다는 단점도 있다.¹⁾ 특히, 흡착법의 경우에는 흡착제로서 활성탄, 실리카겔 및 활성 알루미늄 등이 널리 사용되고 있는데, 이들은 물리·화학적인 폐수 처리에 많이 사용되고 있으나, 공존이온 존재시 비효율적이거나 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있는 흡착제는 고가이기 때문에, 흡착능력이 우수함에도 불구하고 일반적으로 대량소비가 되지 않고 특수한 경우에만 이용되고 있어, 풍부하고 손쉽게 구할 수 있으면서도 가격이 저렴하고 경제적인 재료의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

값싼 재료 개발의 일환으로 산업체나 농작물에서 폐기되는 재료를 이용한 연구가 진행되고 있는데, 이러한 재료들은 값이 싸기 때문에 굳이 재생 또는 재활용할 필요가 없이 폐기할 수 있다는 장점이 있

Corresponding Author : Dong-Seog Kim, Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongbuk 712-702, Korea
Phone : +82-53-850-3250
E-mail : kimds@cataegu.ac.kr

다. 이러한 재료로는 나무껍질(타닌이 풍부한 물질), 리그닌, 키틴/키토산, 죽은 바이오매스, 해조류, 크산틴, 제올라이트, 점토, 비산재, 이탄, 골 젤라틴 비드, 부식토, 이끼, 모, 면 등이 있다.²⁾

특히, 이러한 재료 개발의 일환으로 미생물을 이용한 중금속 제거공정에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 미생물을 이용한 생물학적 처리방법은 저렴한 비용으로 다량의 바이오매스를 얻을 수 있고,^{3,4)} 미생물에 의한 중금속의 흡착과 탈착이 빠르게 발생하며,^{5,6)} 고정화된 미생물은 재사용할 수 있을 뿐만 아니라,^{7,8)} 미생물 군체의 폐기처리가 크게 문제가 되지 않으므로 기존의 물리화화학적 처리방법보다 효과적인 방법이라 할 수 있다.⁹⁾

그러나 미생물을 이용한 중금속 처리방법은 중금속 용액을 처리한 다음 용액과 미생물의 분리 즉 고-액 분리에 대한 문제점으로 인하여 실용화에 대한 어려움을 겪고 있다. 이에 대한 해결방안으로 미생물 고정화에 대한 연구 또한 많이 이루어지고 있으나, 장기적인 재사용 가능성의 어려움이나 경제성으로 인한 문제점을 안고 있다.

그러므로 본 연구에서는 우리나라 동해안에서 많이 포획되는 홍게의 껍질을 중금속 처리에 이용하고자 한다. 게 껍질은 게맛살 공정 중 발생하는 다량의 부산물로서 중금속 제거에 사용함으로써 폐기물 처리와 재활용이라는 측면에서 상당한 관심이 되고 있다. 안희경 등¹⁰⁾은 수용액상의 여러 중금속 처리에 있어 게 껍질이 다른 흡착제들(양이온 교환수지, 제올라이트, 입상 활성탄, 분말 활성탄)에 비해 보다 효과적이라고 발표한 바 있다. 이무열¹¹⁾은 게 껍질을 이용한 납 흡착실험을 통하여 중금속 처리에 관한 가능성을 제시하였으며, 계속적인 연구를 통하여 게 껍질 입자 표면에 대한 납의 미세 침전에 관한 연구결과¹²⁾와 고정층 칼럼에 충전 물질로 게 껍질과 활성탄을 함께 사용하여 그에 대한 연구결과¹³⁾를 정리하여 발표한 바 있다.

본 연구에서는 게 껍질을 이용한 중금속 처리에 대한 기초 연구로서, 게 껍질의 산 또는 염기에 의한 전처리에 따른 Pb²⁺ 제거능과 제거속도의 변화를 살펴보고자 한다. 또한 FTIR, TEM, SEM, EDX 등을 이용하여 게 껍질에 의한 중금속 제거 과정을 알아보고, 게 껍질에 의한 중금속 제거능력 및 제거속도를 증진시킬 수 있는 방안을 모색하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 게 껍질은 동해에서 다량으로

포획되는 홍게(*Chinonectes opilio*)를 게 가공업체에서 가공하는 과정에서 발생하는 부산물로서, 가공처리 과정 중에 삶은 홍게의 껍질 부분만을 분리한 것으로 상온에서 건조시킨 후 20~40 mesh (420~841 μm)의 입자의 크기로 분쇄하여 그대로 이용하였다. BET 법에 의해 측정된 게 껍질의 비표면적과 평균 공극 직경은 각각 13.35 m²/g과 368.58 Å이며, 화학적인 조성은 건조무게를 기준으로 단백질(29.19%), 재(40.60%), 지질(1.35%), 키틴(26.65%), 기타(2.21%)이었다.¹⁴⁾ 실험에 사용된 Pb²⁺ 용액은 Pb(NO₃)₂ 을 초순수에 용해시켜 사용하였다.

게 껍질의 산 처리는 2.0% (v/v) HCl 100 ml에 1 g의 게 껍질을 투입한 후, 진탕 배양기(150 rpm, 20 °C)에서 2시간 동안 진탕시켰다. 염기처리는 2.0% (w/v) KOH 100 ml를 이용하여 산 처리와 동일한 방법으로 처리하였다. 산 또는 염기처리를 한 게 껍질은 잔류 산-염기를 제거하기 위하여 초순수로 3회 이상 세척하였다.

2.2. 실험방법

300 ml 삼각 플라스크에 0.5 mM Pb²⁺ 용액 250 ml을 넣은 후 0.25 g의 게 껍질을 투입하여 실리콘 마개로 밀봉한 후 진탕 배양기(150 rpm, 30 °C) 속에서 Pb²⁺ 제거 실험을 하였다.

진탕배양기 내의 온도는 30 °C로 고정하고 150 rpm에서 진탕시키면서 일정시간 간격으로 1.8 ml 씩 시료를 채취하여 10분 동안 원심분리(7,200×g)시킨 후, 상등액 1 ml을 분석시료로 취하였다. 시료 중의 Pb²⁺ 농도는 원자흡광분광광도법(atomic absorption spectrophotometry)을 이용하여 분석하였다.

2.3. TEM(transmission electron microscopy) 분석

산 또는 염기처리에 따른 게 껍질의 변화를 관찰하기 위하여 TEM(Hitachi H-600)을 사용하였다. 산 또는 염기처리한 게 껍질을 초순수 중류수로 3회 정도 세척한 다음, 2.5% glutaraldehyde로 실온에서 2시간에 걸쳐 전고정시키고, 1.0% osmium tetroxide로 24시간 후고정시켰다. 이 때 사용한 모든 시약의 희석은 0.1 M 인산완충용액(pH 7.0)으로 하였으며 동일한 완충용액으로 세척하였다. 게 껍질을 연속적으로 60, 70, 80, 90 및 100%의 ethanol로 탈수시키고 propylene oxide로 조직을 치환시킨 다음 Epon 812에 포매(embedding)하여 60 °C 건조기에 24시간 중합시키고, ultramicrotome(Ultracut, Reicher-Jung)을 이용하여 0.35 μm의 크기로 잘라, 탄소피복된 200 mesh 니켈 또는 구리 격자(grid)에 고정시켜 75 kV에서 관찰하였다.

2.4. SEM(scanning electron microscopy) 분석

게 껍질의 외부 표면의 변화를 관찰하기 위하여 SEM(Hitachi S-2500C)을 사용하였다. SEM의 관찰은 ethanol로 탈수하는 과정까지는 TEM 관찰을 위한 시료처리방법과 동일하고, 시료를 완전히 건조시킨 후 백금으로 코팅하여 관찰하였으며, SEM 관찰과 동시에 EDX(energy dispersive X-ray spectrometer, VG Microtech.) 분석을 병행하였다.

2.5. FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)분석

산 또는 염기 처리한 게 껍질을 적외선 사용 등급의 KBr과 함께 막자사발에서 잘게 간 다음 400 mg의 시료를 선택하여 압력(6.6 x 10¹¹ Pa)을 가하여 원판을 만든 다음 FTIR(Mattson Polaris)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산-염기 처리한 게 껍질에 의한 Pb²⁺의 제거

산 또는 염기처리를 한 게 껍질을 사용할 경우, 산-염기 처리가 Pb²⁺ 제거에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 초기 Pb²⁺ 농도를 0.5 mM으로 일정하게 유지한 상태에서 산-염기 처리를 하지 않은 게 껍질 및 2% HCl 용액으로 2시간 처리한 게 껍질과 2% KOH 용액으로 2시간 처리한 게 껍질을 각각 0.25 g 이용한 Pb²⁺ 제거실험에서, 시간에 따른 용액 내 잔존 Pb²⁺ 농도를 24시간 동안 관찰하였다 (Fig. 1).

산-염기 처리를 하지 않은 게 껍질을 이용한 경우, 시간이 경과됨에 따라 잔존하는 Pb²⁺ 농도는 감소하였으며, 16시간 이후에는 거의 수중에 잔존하는 Pb²⁺의 양은 거의 없는 것으로 나타났다. 게 껍질은 다른 흡착제들(양이온교환수지, 제올라이트, 분말활성탄, 입상활성탄)에 비해 여러 가지 중금속 이온들(Pb²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺)에 대한 제거속도와 제거능력이 월등히 높은 것으로 알려져 있는데,¹⁵⁾ 본 실험에서도 이와 유사한 결과로서 높은 Pb²⁺ 제거속도와 제거능을 나타내었다.

산 처리는 게 껍질내의 무기질, 주로 CaCO₃를 제거하기 위한 공정으로서, 산 처리를 한 게 껍질을 이용한 경우에는 평균 잔존 Pb²⁺ 농도가 0.45 mM으로서 10% 정도의 제거효율을 나타냄으로써, 대부분의 Pb²⁺가 제거되지 않고 용액 중에 잔존하는 것으로 나타났다. 미생물을 이용한 중금속 제거 과정에서는 미생물의 산에 의한 전처리가 중금속 제거를 촉진시킨다는 보고가 있었는데, 이는 산 처리가 균류 세포벽 표면에 있는 불순물을 깨끗하게 청소하거나 다당류를 용해시켜 추가적인 중금속 결

합자리를 제공하였기 때문인 것으로 해석하고 있다. 그러나 산 처리에 의해 미생물 표면이 변화되지 않는 종의 경우에는 중금속 제거능의 변화가 없는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾

Lee 등¹²⁾은 게 껍질에서 방출되는 CO₃²⁻와 수중의 Pb²⁺가 반응하여 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂와 PbCO₃의 침전물을 형성하여 게 껍질의 표면에 축적된다고 하였다. Kim과 Park¹⁷⁾은 Lee 등¹²⁾과 비슷한 견해로 Pb²⁺의 대부분이 미세 침전에 의해 제거된다고 하였으나, Pb²⁺가 없는 용액에서도 Ca²⁺를 비롯한 여러 금속들이 게 껍질 외부로 배출되나, Pb²⁺가 존재할 경우 더 많은 양의 금속들이 배출되는 것으로 보아 Pb²⁺에 의한 영향이 큰 것으로 보았고, 투과전자현미경 관찰을 통하여 게 껍질 내부에도 Pb²⁺의 침전물이 존재한다는 것을 확인하였다는 점에서 약간의 차이를 나타내었다. 기존의 선행연구에서 보는 바와 같이 CaCO₃ 특히 CO₃²⁻는 중금속 이온의 제거에 큰 역할을 하는 데, 본 실험에서는 강산에 의해 게 껍질내에 있는 CaCO₃의 대부분이 제거되었기 때문에 Pb²⁺의 제거가 매우 적은 것으로 판단된다. 그러나 중금속 이온의 제거에 약간의 영향을 미치는 키틴은 게 껍질 내에 잔존함으로써 10% 내외의 Pb²⁺ 제거가 발생한 것으로 판단된다. An 등¹⁵⁾은 키틴 만에 의한 중금속 이온의 제거는 게 껍질에 비해 매우 적으므로, 게 껍질을 이용한 중금속 이온의 제거에서 키틴의 역할은 일반적으로 알려져 있는 것과는 달리 상대적으로 적은 것으로 발표한 바 있다.

염기 처리는 게 껍질에 존재하는 단백질을 제거하기 위한 공정으로서, 2%의 KOH (pH 2)로 염기

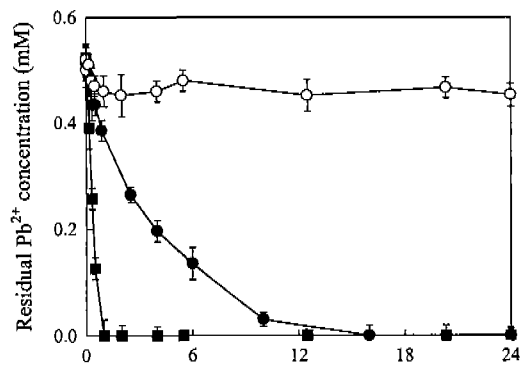


Fig. 1. Typical time courses of Pb²⁺ removal by untreated(●), acid-treated(○) and alkali-treated(■) crab shell. Initial concentration of Pb²⁺ and crab shell were 0.5 mmol/l and 1.0 g/l, respectively.

처리를 한 게 껍질을 이용한 경우에는 1시간 이내에 대부분의 Pb^{2+} 가 제거되어 용액중에 잔존하는 Pb^{2+} 는 거의 없는 것으로 나타났다. 염기 처리를 하지 않은 게 껍질의 경우에 비해 전체적인 Pb^{2+} 제거량은 그다지 변하지 않았으나, Pb^{2+} 제거속도가 매우 높아진 것을 알 수 있다. 여러 문헌들에서 바이오매스를 적절하게 물리적 또는 화학적으로 전처리할 경우, 중금속 제거능이 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 효과는 세포막의 투과성 변화에 기인한 것으로 보거나, 이용가능한 중금속 결합자리의 증가 또는 중금속 결합자리를 봉쇄하고 있는 다당류를 제거하였기 때문인 것으로 보는 견해가 많다.

Kapoor와 Viraraghavan¹⁸⁾은 *Aspergillus niger*를 이용한 납, 카드뮴, 구리, 니켈의 제거 과정에서 *A. niger*를 여러 가지 다양한 방법으로 전처리한 다음 그 효과를 관찰한 바 있다. 특히 염기(NaOH), formaldehyde, dimethyl sulphoxide 및 세정제 처리에서 여러 중금속들(납, 카드뮴, 구리)의 제거량이 탁월하게 증가하였으며, 이는 여러 가지 처리에 의해 세포벽내에 있는 활성화 금속 결합자리가 노출되었거나 세포벽 구성성분이 변화하였기 때문인 것으로 판단하였다. 그러나 니켈의 경우에는 오히려 전처리를 하지 않은 경우에서 더 높은 제거량을 보였는데, 그 이유에 대해서는 명확하게 설명하지 못하였다. Ruiz-Manriquez 등¹⁹⁾은 *Thiobacillus ferrooxidans*를 이용한 수중의 구리 이온의 제거실험에서 NaOH로 전처리한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 2.7배 이상 제거량의 증가를 보였다고 발표하였는데, 이는 Na^+ 가 바이오매스의 결합자리에 접근하여 마치 이온교환제와 같은 역할을 한 것으로 생각하였다.

3.2. FTIR 분석

게 껍질의 Pb^{2+} 제거 메커니즘을 규명하기 위한 실험의 일환으로서 원 상태의 게 껍질, 증류수(pH 6.2)중에 3일 동안 담지시킨 게 껍질, 0.1 M HCl로 2시간 처리한 게 껍질 및 0.5 mM Pb^{2+} 수용액에서 24시간 반응시킨 게 껍질의 기능기 변화를 FTIR로 관찰하였다(Fig. 2). FTIR에 의한 화학적 기능기 분석 결과에 의하면 다음과 같다.¹²⁾

- (1) 3854 cm^{-1} 피크: H_2O 밴드
- (2) 3422 cm^{-1} 피크: -OH 밴드
- (3) 2989 cm^{-1} 피크: -CH 밴드
- (4) 2330 cm^{-1} 피크: CO_2 밴드
- (5) 1658 cm^{-1} 피크: $-NHCOCH_3$ 밴드(키틴의 기능기)
- (6) 1443 cm^{-1} 과 873 cm^{-1} 피크: CO_3^{2-} 밴드

각 시료의 FTIR 분석결과를 보면, 대부분의 파수에서 비슷한 피크 특성을 나타내었으나, 1700~1300 cm^{-1} 파수 밴드에서 산 처리한 게 껍질(Fig. 2(c))과 Pb^{2+} 와 반응한 게 껍질(Fig. 2(d))은 다른 시료들과 상당한 차이를 나타내었다. 특히, 키틴의 기능기인 $-NHCOCH_3$ 와 CO_3^{2-} 에서 뚜렷한 차이가 나타났다. 그러므로 Pb^{2+} 는 게 껍질내의 키틴과 탄산칼슘($CaCO_3$)에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 1700~800 cm^{-1} 밴드에서 뚜렷한 차이를 나타낸다고 발표한 바 Lee 등¹²⁾의 결과와 유사하게 나타났다.

3.3. TEM과 SEM 및 EDX 분석

게 껍질의 산-염기 전처리에 따른 Pb^{2+} 제거능의 차이에 대한 원인을 규명하기 위하여 산-염기 처리를 하지 않은 게 껍질, 산 처리를 한 게 껍질 및 염기처리를 한 게 껍질을 각각 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다(Fig. 3). Fig. 3(a)는 산이나 염기처리를 하기 전의 게 껍질로서, 명확한 골(valley)과 마루(ridge)의 모습이 나타나고 골과 마루 사이에 물결모양의 무늬가 뚜렷하게 관찰되었다. 2% HCl로서 산 처리를 한 경우(Fig. 3(b)), 전체적인 표면이 상당히 거칠어지고, 골과 마루의 경계

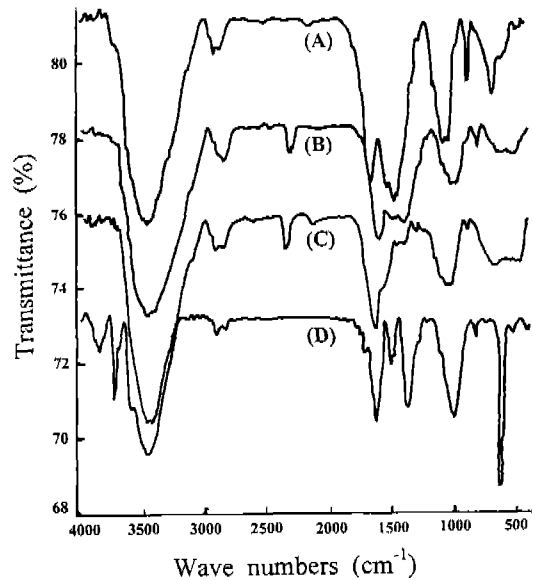


Fig. 2. FTIR spectra of crab shell: (a), untreated crab shell; (b), crab shell submerged in distilled water for 3 d; (c), crab shell after the treatment with 0.1 M HCl for 2 h; (d), crab shell after contact with 0.5 mM Pb^{2+} solution for 24 h.

산-염기 처리한 게 껍질에 의한 수중의 납 이온 제거

가 불명확해지는 것으로 관찰되었는데, 이는 강산에 의해 게 껍질내에 존재하는 CaCO_3 가 상당량 용해되어 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. 산 처리에 의해서도 게 껍질 내의 키틴은 제거되지 않고 잔존하므로 약간의 중금속 제거는 발생하는 것으로 생각해 볼 수 있다. 2 % KOH에 의한 염기처리의 경우(Fig. 3(c))에는 산-염기 처리를 하지 않은 원상태의 게 껍질(Fig. 3(a))과 마찬가지로 명확한 골과 마루가 존재하고 물결무늬가 관찰되었다. 그러나 매우 특이한 것은 염기처리후 작은 반점들이 많이 발생된 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 염기 처리 후 게 껍질 내에 존재하는 대부분의 단백질이 제거되었기 때문인 것으로 판단된다. 그러므로 수중의 Pb^{2+} 가 게 껍질내의 CO_3^{2-} 와 반응하여 침전물을 형성하는 데 방해가 되는 단백질과 같은 유기물이 제거됨으로써, Fig. 1에서 보는 바와 같이 염기 처리된 게 껍질에 의한 Pb^{2+} 제거속도가 미처리된 게 껍질의 경우보다 월등히 높아진 것으로 판단된다.

여러 가지 방법들에 의해 게 껍질을 전처리 하였을 때 게 껍질의 변화를 알아보기 위하여 게 껍질의 표면을 SEM으로 관찰(Fig. 4)함과 동시에 EDX 분석(Fig. 5)하였다. 처리한 게 껍질 시료들의 종류는 다음과 같다.

- (a) 게 껍질의 원 상태
- (b) 0.5 mM의 Pb^{2+} 수용액상에서 24시간 반응
- (c) 2.0 mM의 Pb^{2+} 수용액상에서 24시간 반응
- (d) 0.5 mM의 Pb^{2+} 수용액상에서 24시간 반응시킨 후 Pb^{2+} 를 탈락시키기 위해 2.0 % KOH 용액에서 2시간 반응
- (e) 2.0 % HCl 용액에서 2시간 반응
- (f) 2.0 % HCl 용액에서 2시간 반응시킨 후 0.5 mM Pb^{2+} 수용액상에서 24시간 반응

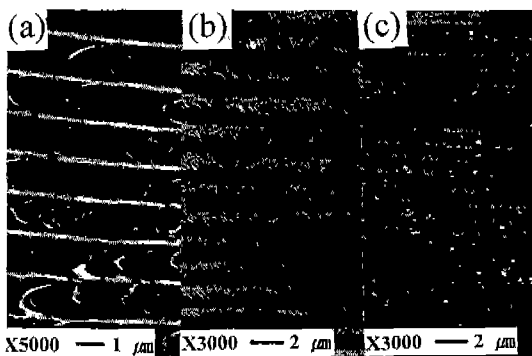


Fig. 3. TEMs of (a) controlled, (b) acid-treated and (c) alkali-treated crab shell.

- (g) 2.0 % KOH 용액에서 2시간 반응
 - (h) 2.0 % KOH 용액에서 2시간 반응시킨 후 0.5 mM Pb^{2+} 수용액상에서 24시간 반응
- 게 껍질의 원 상태(Fig. 4(a))에 비해 0.5 mM Pb^{2+} 수용액과 24시간 동안 반응시켰을 경우 표면에 존재하는 많은 미세 Pb^{2+} 침전물을 관찰할 수 있었으며(Fig. 4(b)), 농도를 2.0 mM Pb^{2+} 증가시켜 반응시켰을 경우에는 보다 명확하고 큰 Pb^{2+} 침전물을 발견할 수 있었다(Fig. 4(c)).
- EDX 분석에 의하면, 게 껍질 원상태에서의 Ca^{2+} 피크가 크게 나타났으며(Fig. 5(a)), Ca^{2+} 질량 비율은 37.87 % 이었다(Table 1). 0.5 mM Pb^{2+} 수용액과 반응한 후의 게 껍질에서는 Ca^{2+} 피크가 줄어들

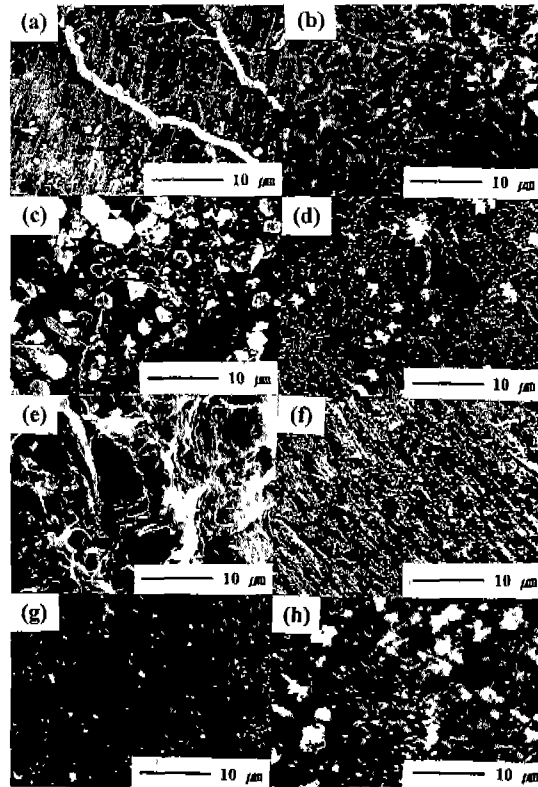


Fig. 4. SEMs of crab shell treated by several methods; (a) controlled crab shell, (b) 0.5 mM Pb^{2+} treatment for 24 h, (c) 2.0 mM Pb^{2+} treatment for 24 h, (d) 2.0 % KOH treatment for 2 h after 0.5 mM Pb^{2+} removal for 24 h, (e) 2.0 % HCl treatment for 2 h, (f) 0.5 mM Pb^{2+} removal for 24 h after 2.0 HCl treatment for 2 h, (g) 2.0 % KOH treatment for 2 h, (h) 0.5 mM Pb^{2+} removal for 24 h after 2.0 KOH treatment for 2 h.

고 Pb^{2+} 에 관한 피크가 두드러지게 나타났다(Fig. 5(b)). 특히, 게 껍질의 원상태에 비해 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 질량비율은 각각 37.87%와 2.35%에서 6.99%와 0.59%로 감소하였다. 이는 pH에 따른 H^+ 와 Pb^{2+} 의 영향으로 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 가 수용액상으로 방출된 것으로 생각해 볼 수 있다.¹⁷⁾ 2 mM Pb^{2+} 수용액과 반응한 후의 게 껍질에서는 Ca^{2+} 피크가 더 줄어들었고 Pb^{2+} 에 대한 피크가 보다 크게 나타났다(Fig. 5(c)). 또한 0.5 mM Pb^{2+} 수용액과 반응하였을 경우와 비교해 볼 때, 보다 높은 Pb^{2+} 농도에 의해 Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 방출이 많아 게 껍질내 질량비율은 각각 1.19%와 0.26%로 감소하였고 Pb^{2+} 질량 비율은 30.32%에서 52.30%로 증가하였다(Table 1).

게 껍질 표면이나 내부에 흡착되어 있는 Pb^{2+} 을 탈착시키기 위해 산을 사용하게 되면, 게 껍질에서 Pb^{2+} 제거에 상당한 역할을 하는 $CaCO_3$ 도 함께 용해되어 감소하므로 산보다는 염기로 탈착시킬 수 있는 방안을 생각하게 되었다. 염기를 사용하게 되면 게 껍질 표면이나 내부에 $PbCO_{3(s)}$ 나 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_{2(s)}$ 의 형태로 미세 침전되어 침전물 중 일부는 $Pb(OH)_{2(s)}$ 형태의 침전물로 수용액상에 형성될 것으로 생각하였다. Fig. 4(d)는 0.5 mM Pb^{2+} 수용액상에서 24시간동안 충분히 Pb^{2+} 을 흡착시킨 게 껍질을 2시간동안 2.0% KOH 용액에서 반응시킨 후 SEM으로 관찰한 결과이다. 2.0% KOH 용액에 의해 약간의 Pb^{2+} 침전물의 감소를 볼 수 있었으나,

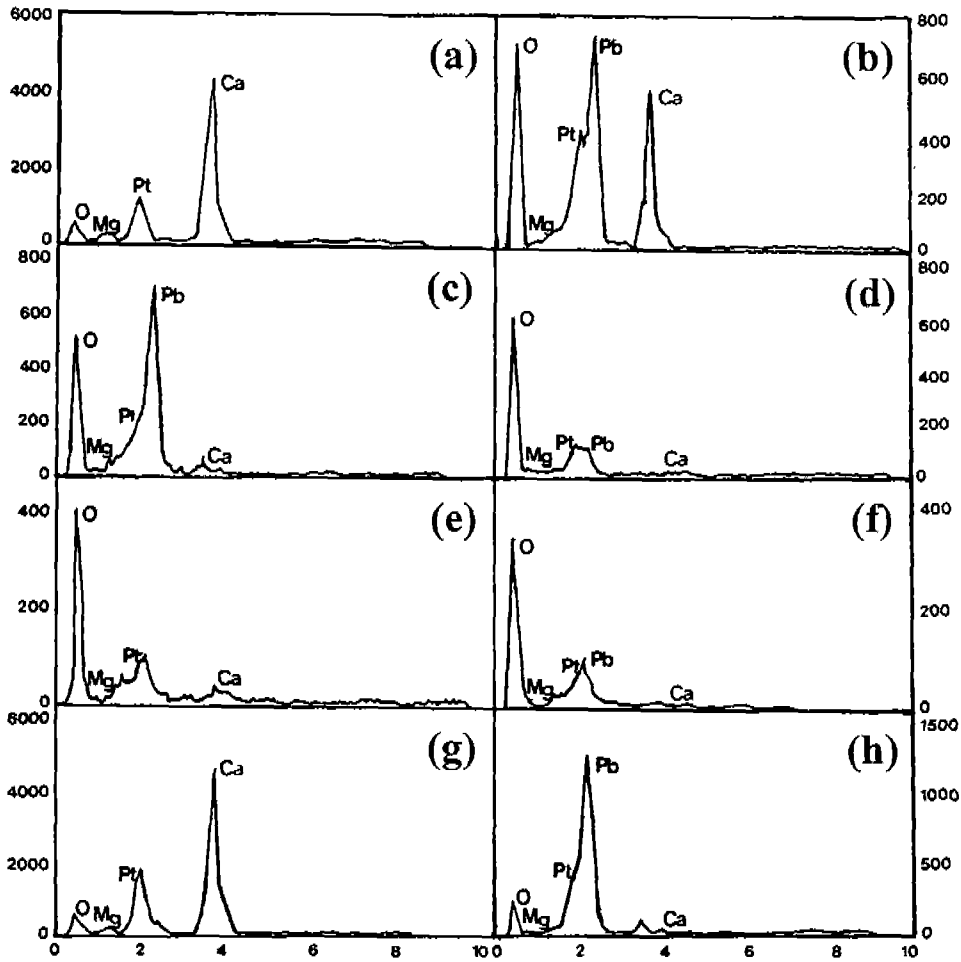


Fig. 5. EDX analysis reports on crab shell treated by several methods; (a) controlled crab shell, (b) 0.5 mM Pb^{2+} treatment for 24 h, (c) 2.0 mM Pb^{2+} treatment for 24 h, (d) 2.0% KOH treatment for 2 h after 0.5 mM Pb^{2+} removal for 24 h, (e) 2.0% HCl treatment for 2 h, (f) 0.5 mM Pb^{2+} removal for 24 h after 2.0 HCl treatment for 2 h, (g) 2.0% KOH treatment for 2 h, (h) 0.5 mM Pb^{2+} removal for 24 h after 2.0 KOH treatment for 2 h.

산-염기 처리한 게 껍질에 의한 수중의 납 이온 제거

Table 1. EDS analysis reports for the crab shell treated by several methods

Materials (Wt. %)	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)
Element	Controlled crab shell	0.5 mM Pb ²⁺ treatment for 24 h	2.0 mM Pb ²⁺ treatment for 24 h	2.0 % KOH treatment for 2 h after 0.5 mM Pb ²⁺ removal for 24 h	2.0 % HCl treatment for 2 h	0.5 mM Pb ²⁺ removal for 24 h after 2.0 % HCl treatment for 2 h	2.0 % KOH treatment for 2 h	0.5 mM Pb ²⁺ removal for 24 h after 2.0 % KOH treatment for 2 h
O	51.27	54.89	40.38	68.34	66.30	66.33	45.52	24.89
Mg	2.35	0.59	0.26	0.26	1.29	0.78	3.53	0.37
Al	0.39	-	0.58	0.33	2.57	0.52	0.38	0.55
Ca	37.87	6.99	1.19	0.22	2.45	3.88	39.26	1.82
Pt	5.21	6.21	5.29	7.82	19.30	17.24	6.07	4.02
Pb	2.91	30.32	52.30	23.02	8.08	11.25	5.24	68.34

그다지 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. EDX의 결과에 의해서도 Pb²⁺ 질량비율은 30.32%에서 23.03%로 약간 감소한 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5(d)와 Table 1).

게 껍질의 산 처리 효과를 알아보기 위하여 2.0% HCl 용액에 2시간 동안 반응시켰다. 그 결과 게 껍질 표면의 상당한 변형을 관찰할 수 있었으며(Fig. 4(e)), Fig. 5(a)에 비해 Ca²⁺ 피크가 현저하게 감소하였음을 알 수 있고(Fig. 5(e)), Ca²⁺와 Mg²⁺ 질량비율은 각각 37.87%와 2.35%에서 2.45%와 0.26%로 감소한 것으로 나타났다(Table 1). 2.0% HCl 처리 후 0.5 mM Pb²⁺ 수용액과 반응시킨 경우에는 Pb²⁺ 침전물을 거의 관찰할 수 없었고(Fig. 4(f)), Fig. 5(e)에 비해 Pb²⁺나 Ca²⁺ 및 Mg²⁺의 변화도 거의 관찰되지 않았다(Fig. 5(f)와 Table 1).

염기 전처리의 영향을 조사하기 위하여 게 껍질을 2.0% KOH 용액에서 2시간 반응시킨 후 SEM으로 확인한 결과, SEM 사진상으로는 게 껍질 표면상의 불순물이나 오염물이 다소 제거된 것 같으나 그다지 큰 차이를 발견할 수 없었고(Fig. 4(g)), EDX 결과에서도 뚜렷한 차이가 발견되지 않았다. 그러나 게 껍질 원상태의 Ca²⁺와 Mg²⁺의 질량비율은 각각 37.87%와 2.35%로 나타났는데 비하여, 염기 처리한 결과에서는 이들 값이 오히려 약간 증가하여 39.26%와 3.53%로 나타났다. 이는 염기 처리는 게 껍질내 단백질과 같은 유기물을 제거하기 위한 공정이므로 전체적인 무기물 함량은 변화가 없지만 단백질과 같은 불순물이 다소 제거되어 전체 질량이 약간 감소함으로써 Ca²⁺와 Mg²⁺의 질량비율이 다소 증가한 것으로 생각해 볼 수 있다.

게 껍질을 2.0% KOH로 전처리한 다음 0.5 mM Pb²⁺ 수용액상에서 반응시킨 결과, 상당한 Pb²⁺ 미세 침전물을 확인할 수 있었다(Fig. 4(h)). EDX 관찰 결과에서도 염기 전처리를 하지 않은 상태에서

0.5 mM Pb²⁺ 수용액과 반응한 Fig. 5(b)에 비해 많은 양의 증가된 Pb²⁺ 피크와 감소된 Ca²⁺와 Mg²⁺의 피크를 관찰할 수 있었다(Fig. 5(h)). Ca²⁺와 Mg²⁺ 질량비율은 각각 6.99%와 0.59%에서 1.82%와 0.37%로 감소하였고, Pb²⁺ 질량비율은 30.32%에서 68.34%로 2배 이상 증가되어 가장 높은 Pb²⁺ 질량비율을 나타내었다(Table 1). 이는 Fig. 1과 일치되는 결과로서, Fig. 2의 TEM 결과에서와 마찬가지로 염기처리에 의해 Pb²⁺ 미세 침전물을 형성시키는 데 방해가 되는 단백질과 같은 불순물이 제거되었기 때문인 것으로 생각해 볼 수 있다.

4. 결 론

산 또는 염기로 전처리한 게 껍질을 이용한 Pb²⁺ 제거 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 산으로 전처리한 게 껍질을 이용한 Pb²⁺ 제거 실험에서는 대부분의 Pb²⁺가 제거되지 않고 용액 중에 잔존하는 것으로 나타났는데, 이는 강산에 의해 게 껍질 내에 존재하는 CaCO₃의 대부분이 제거되었기 때문인 것으로 판단되었다.
- 2) 염기 처리한 게 껍질은 염기 처리를 하지 않은 게 껍질에 비해 전체적인 중금속 제거량은 그다지 크게 변하지 않았으나, Pb²⁺ 제거속도가 매우 높아졌다.
- 3) TEM 분석을 통하여, 산 처리를 한 게 껍질은 CaCO₃의 제거에 의해 전체적인 표면이 거칠어지고 골과 마루의 경계가 불분명하였다. 염기 처리를 한 게 껍질은 작은 반점들이 많이 발견되었는데, 이는 염기 처리에 의해 단백질이 제거되었기 때문인 것으로 조사되었다.
- 4) SEM과 EDX 분석에 의해, 산 처리의 경우에는 게 껍질내 Ca²⁺의 함량이 많이 줄어들었고, 이를

Pb²⁺ 제거에 이용할 경우 Pb²⁺의 질량비율이 산 처리를 하지 않고 Pb²⁺ 제거 실험을 한 게 껍질의 Pb²⁺ 질량비율에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다. 또한, 염기 처리의 경우는 Ca²⁺의 함량 변화가 거의 없어 Pb²⁺ 제거에 효율적이었다.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 대구가톨릭대학교 일반연구비 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

- 1) Volesky, B., 1990, Biosorption and biosorbents, Biosorption of Heavy Metals, Volesky, B. (ed.), CRC Press, Boston, 3-5 pp.
- 2) Bailey, S. E., T. J. Olin, R. M. Bricka and D. D. Adrian, 1999, A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, *Water Research*, 33(11), 2469-2479.
- 3) Norberg, A. B. and H. Persson, 1984, Accumulation of heavy metal ions by *Zoogloea ramigera*, *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 239-246.
- 4) Kuyucak, N. and B. Volesky, 1989, Accumulation of cobalt by marine algae, *Biotechnology and Bioengineering*, 33, 809-814.
- 5) Flemming, C. A., F. G. Ferris, T. J. Beveridge and G. W. Bailey, 1990, Remobilization of toxic heavy metals adsorbed to bacterial wall-clay composites, *Applied Environmental Microbiology*, 56(10), 3191-3203.
- 6) Tsezos, M., 1984, Recovery of uranium from biological adsorbents-desorption equilibrium, *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 973-981.
- 7) Treen-Sears, M. E., B. Volesky and R. J. Neufeld, 1984, Ion exchange/complexation of the uranyl ion by *Rhizopus* biosorbent, *Biotechnology and Bioengineering*, 26, 1323-1329.
- 8) Michel, L. J., L. E. Macaskie and A. C. R. Dean, 1986, Cadmium accumulation by immobilized cells of a *Citrobacter* sp. using various phosphate donors, *Biotechnology and Bioengineering*, 28, 1358-1365.
- 9) Nakajima, A., T. Horikoshi and T. Sakaguchi, 1981, Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XVII. Selective accumulation of heavy metal ions by *Chlorella regularis*, *Enu. J. Appl. Microbiol. Bioetchnol.*, 12, 76-83.
- 10) 안희경, 박병윤, 김동석, 2000, 게 껍질을 이용한 수중의 중금속 제거, *한국환경과학회지*, 9(5), 409-414.
- 11) 이무열, 1994, 게껍질을 이용한 납의 생물 흡착 제거, KAIST 석사학위논문.
- 12) Lee, M. Y., J. M. Park and J. W. Yang, 1997, Micro-precipitation of lead on the surface of crab shell particles, *Pro. Biochem.*, 32(8), 671-677.
- 13) 이무열, 강현아, 양지원, 2000, 게껍질 충전 칼럼에 의한 납의 제거 특성, *대한환경공학회지*, 22(10), 1747-1756.
- 14) No, H. K. and S. P. Meyers, 1995, Preparation and characterization of chitin and chitosan, *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 4, 27-51.
- 15) An, H. K., B. Y. Park and D. S. Kim, 2001, Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution, *Water Research*, 35(11), 3551-3556.
- 16) Huang, C. and C. P. Huang, 1996, Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu(II) removal, *Water Research*, 30(9), 1985-1990.
- 17) Kim, D. S. and B. Y. Park, 2001, Effects on the removal of Pb²⁺ from aqueous solution by crab shell, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 1179-1184.
- 18) Kapoor, A. and T. Viraraghavan, 1998, Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: Effect of pretreatment, *Bioresource Technology*, 63, 109-113.
- 19) Ruiz-Manriquez, A., P. I. Magana, V. Lopez and R. Guzman, 1998, Biosorption of Cu by *Thiobacillus ferrooxidans*, *Bioprocess Engineering*, 18, 113-118.