한국환경위생학회지, 제29권 제3호(2003)
Kor. J. Env. Hlth., Vol. 29, No. 3, pp 50~58(2003)

고온 · 고압 처리한 키토산을 이용한 수중의 다양한 중금속 제거에 관한 연구

김동석† · 이승원
대구가톨릭대학교 응용과학부 환경과학전공

A Study on Heavy Metals Removal in Aqueous Solution Using Autoclaved Chitosan

Dong Seog Kim† · Seung Won Lee
Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702
(Received June 18, 2003; Accepted August 28, 2003)

ABSTRACT

Removal of heavy metal ions (Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}) by several chitosans was studied and the molecular weight of chitosan was investigated in order to examine the effect of autoclaving. Chitosan were divided into 3 groups (A type, controlled chitosan; B type, autoclaved for 15 min; C type, autoclaved for 60 min). The heavy metal removal capacity and rate of B type chitosan were higher than those of A type and B type chitosan. The molecular weight of chitosan was decreased by the increase of autoclaving time. Therefore, the heavy metal capacity was not well correlated to the molecular weight. Freundlich and Langmuir isotherm was determined from the experimental results of equilibrium adsorption for individual heavy metal ions on chitosan. Langmuir isotherm was well fitted to this experimental data. The heavy metal removal capacity of B type chitosan was in the order of $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$.

Keywords: Autoclaving, Chitosan, Molecular weight, Heavy metal ions

I. 서 론

산업의 발달로 인해 폐수의 양은 점차 증가하고 오염물질의 종류도 다양해지고 있다. 폐수로부터 중금속 이온을 효과적으로 제거하는 것은 매우 중요한 문제 중의 하나이다. 중금속 이온은 미량으로도 치명적인 독성을 나타내며, 그 독성으로 인해 인체에 장해를 일으킬 뿐만 아니라, 먹이연쇄 및 축적을 통해 생물체 내에 생물농축 현상을 유발시키는 환경오염물질이다. 폐수로부터 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.[1] 그러나 이러한 재래적 기술은 비효율적이거나 비용이 많이 소요되며, 대부분 전처리가 필요하고 화학약품 사용으로 인한 2차 오염문제가 심각한 문제로 대두되고 있는 실정이다.[2] 산업폐수에서 나오는 중금속 이온을 제거할 수 있는 산업 재료중의 하나로서 최근 천연고분자의 중요성이 대두되고 있는데, 그 중에서도 수산물 가공산업으로부터 대량 발생되는 유기성 폐기물의 하나인 게와 새우 껍질에서 제조된 키틴 · 키토산을 이용하여 수중의 중금속을 제거하고자하는 시도가 이루어지고 있다. 특히, 키토산은 폐수처리용 응집제, 중금속 흡착제, 기능성 식품, 이온교환체, 의약용품 등 많은 분야에서 널리 사용되고 있다.[3,4]

본 연구에서는 생물흡착제로서 키토산을 보다 나은 중금속 흡착 제거능을 가진 키토산으로 향상시키기 위하여, 키토산의 고온 · 고압처리를 통하여 분자량을 변화시켜서 중금속 제거실험에 이용해 보았으며, 고온 · 고압 처리하지 않은 키토산과 일정한 시간 간격으로 고온 · 고압 처리한 키토산과의 중금속 제거능을 비교하여 고온 · 고압 처리한 키토산의 이용가치를 조사해 보았다.

†Corresponding author : Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702
Tel: 82-53-850-3250, Fax: 82-53-850-3449
E-mail : kimds@cataegu.ac.kr

II. 연구방법

1. 실험재료 및 기기

실험에 사용된 키토산은 (주)키토라이프에서 생산된 키토산 분말(Mw = 1,110 kDa)을 원재료로 사용하였으며, 실험에 사용된 중금속 용액은 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(NO_3)_2$으로 특급시약(Sigma, USA)을 사용하였다. 측정 및 분석에는 진공동결건조기(Vacuum Freeze Dryer, Clean vac 8), 고압증기멸균기(Autoclave, HS-9041), 원심분리기(Microcentrifuge, Vision-15000), 원자흡광분광광도계(Shimadzu AAS-6200) 등을 사용하였다.

2. 실험방법

Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}을 이용한 중금속 제거실험은 회분식으로 하였으며, 중금속 농도는 5 mM의 모액(stock solution)을 만들어서 4 mM, 2 mM, 1 mM, 0.5 mM, 0.2 mM로 희석하여 사용하였다. 중금속 용액을 300 m*l* 삼각플라스크에 각각 200 m*l*를 주입한 다음, 키토산을 0.2 g을 넣었다. 실리콘 마개를 이용하여 밀봉한 다음, 진탕배양기 속에서 중금속 제거 실험을 하였다. 진탕배양기의 온도는 30°C로 고정하고, 교반속도 150 rpm에서 반응시키며, 일정한 시간 간격으로 2 m*l*의 시료를 채취하여 10분 동안 원심분리(7,200×g)시킨 후 상등수만을 적절히 희석하여 원자흡광분광광도계(AAS)를 이용하여 각각의 중금속 농도를 측정하였다. 모든 중금속 흡착실험은 3번 반복 실험을 하여 평균치를 나타내었다.

흡착제로 사용된 키토산은 2 wt% 초산 198 m*l*에 키토산 분말 0.2 g을 완전히 녹인 후, 500 m*l*의 갈색 멸균병에 200 m*l*~250 m*l* 정도 채우고, 온도는 121°C, 기압은 15 psi에서 고온・고압 처리를 하였다. 이 때에 15분과 60분동안 일정한 시간 간격으로 고온・고압 처리하였다. 일정한 시간 동안 고온・고압 처리시킨 키토산 용액을 2 N NaOH 용액에 1:2 비율로 넣어 고형화시킨 다음, pH가 중성이 될 때까지 초순수를 이용하여 여러 번 세척한 후, 2일 정도 기간을 두고 진공동결건조를 하였다. 진공동결건조를 마친 키토산을 막자사발을 이용해서 35 mesh 이하의 분말로 분쇄하여 실험에 사용하였다. 편의상 고온・고압 처리하지 않은 키토산은 A 유형 키토산, 15분 동안 고온・고압처리한 키토산은 B 유형 키토산, 60분 동안 고온・고압 처리한 키토산을 C 유형 키토산이라 정의한다.

3. 키토산의 분자량 측정

키토산의 평균 분자량은 고온・고압 처리하지 않은 키토산과 각각 15분과 60분 동안 각각 고온・고압 처리한 키토산을 0.1 M 초산과 0.2 M NaCl의 용액에 용해시킨 후, 자동점도계(Relative Viscometer, Model Y501, USA)를 이용하여 측정하였다.

4. 흡착등온식

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

Langmuir와 Freundlich 흡착등온식은 아래와 같다.

$$\text{Langmuir 흡착등온식} : q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 흡착등온식} : q_e = kC_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서, q_e는 평형상태에서 흡착제의 단위질량당 중금속 흡착량, q_{xmax}는 흡착제에 의한 최대 흡착량, C_e는 용액중의 평형농도, k, b, n은 상수이다.

또한, 평형 흡착 제거량은 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$q = \frac{(C_i - C_e) \times V}{W} \quad (3)$$

여기서 C_i는 초기 중금속 농도(mg/*l*), V는 용액의 체적(L), W는 흡착제의 중량(g)이다.

III. 결과 및 고찰

1. 중금속 제거 변화

각 중금속들(Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+})의 키토산 종류에 따른 제거양상 변화를 조사하기 위하여, 초기 중금속의 농도를 1 mM으로 일정하게 하여 시간에 따른 중금속의 잔류 농도를 살펴보았다(Fig. 1). 평형에 도달하는 시간은 빠른 경우 20분 내에 평형에 도달할 수도 있으나, 전체적으로는 180분 내에는 평형에 도달하는 것으로 판단할 수 있었다.

고온・고압 처리하지 않은 키토산(A 유형)의 경우, Cu^{2+}를 제외한 나머지 Cd^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}는 제거가 전혀 되지 않은 것을 볼 수 있었고, 평형상태에서의 Cu^{2+} 잔류 농도는 0.68 mM으로서 제거효율은 32%에 불과하

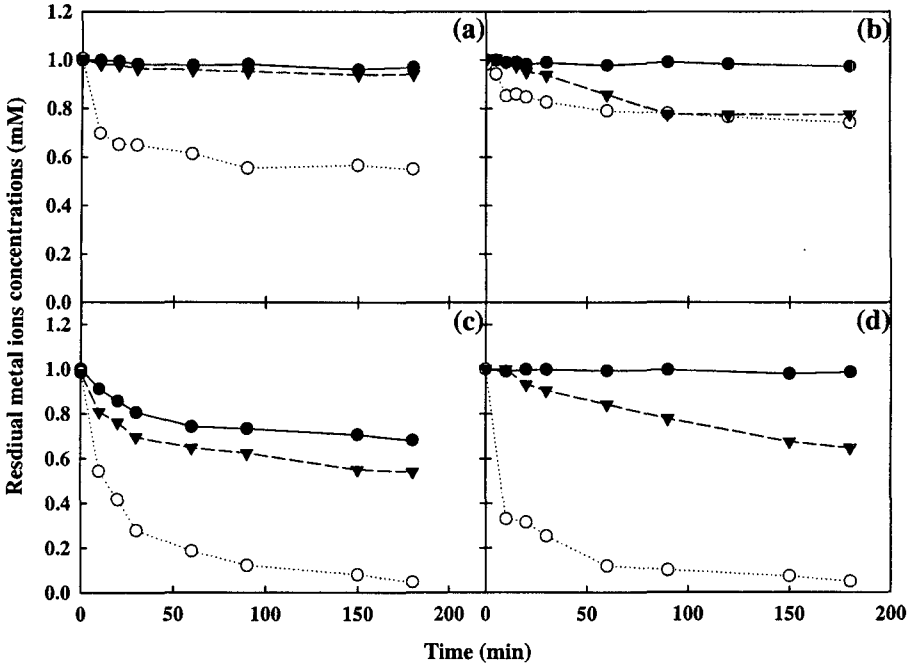

Fig. 1. Comparison of (a) Cd^{2+}, (b) Cr^{3+}, (c) Cu^{2+} and (d) Pb^{2+} residual concentrations using A type(●), B type(○) and C type(▼) chitosans.

였다. 이와 유사한 결과로서, 김동석[5]은 초기농도 0.5 mM의 Pb^{2+}를 이용하여 게껍질, 키틴, 키토산에 의한 Pb^{2+} 제거 비교실험에서, 키틴과 키토산에 의한 Pb^{2+} 제거는 거의 나타나지 않았다고 발표하였다. 최환주[6]는 키토산을 이용한 침출수 중의 중금속 이온 흡착실험에서, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Pb^{2+}는 pH에 따라 제거효율의 변화가 크게 나타났으나, Cu^{2+}는 pH에 따른 큰 변화없이 90% 이상의 일정한 제거효율을 나타내었다고 보고하여, 키토산에 의한 Cu^{2+}는 원활하다고 시사한 바 있다.

키토산을 15분과 60분 동안 고온·고압 처리를 함에 따라 키토산에 의한 각 중금속들의 제거효율은 증가하였으며, 특히 15분 동안 고온 · 고압 처리한 키토산의 중금속 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났다.

Cd^{2+}의 경우(Fig. 1(a)), A 유형과 C 유형 키토산은 큰 차이가 없이 거의 제거가 일어나지 않았으나, 15분 동안 고온 · 고압처리한 B 유형의 키토산에서는 45% 정도의 제거효율을 나타내었다. Cr^{3+}의 경우(Fig. 1(b)), C 유형 키토산에서 Cd^{2+}에 비해 많은 제거가 발생하였으나, B 유형 키토산의 Cr^{3+} 제거효율은 25%로서 Cd^{2+}의 제거효율에 비해 낮게 나타났다. 전체적으로 Cr^{3+}의 경우에는 고온·고압처리 유무에 관계없이 가장 낮은 제거효율을 보였다.

Cu^{2+}의 경우(Fig. 1(c))에는, 각 키토산의 종류에 따라 뚜렷한 제거양상의 차이를 나타내었다. 다른 중금속에 비해 Cu^{2+}의 가장 큰 특징은 고온 · 고압 처리하지않은 A 유형 키토산에서 비교적 제거가 원활하게 발생하였다는 것이다. A 유형 키토산에서 Cu^{2+} 제거효율은 32%로서 다른 중금속 이온들에 비해 가장 높은 제거효율을 나타내었다. B 유형 키토산에서는 95%, C 유형 키토산에서는 46%의 Cu^{2+} 제거효율을 보여 Cd^{2+}이나 Cr^{3+}에 비해 매우 높은 제거효율을 나타내었다.

각 키토산의 유형별로 가장 큰 제거효율의 변화를 보인 것은 Pb^{2+}의 경우이다(Fig. 1(d)). 다른 중금속의 경우와 마찬가지로, A 유형 키토산에서는 Pb^{2+}의 제거가 거의 발생하지 않았으나, C 유형 키토산에서는 36%의 Pb^{2+} 제거효율을 나타내었고, B 유형 키토산에서는 95%의 Pb^{2+} 제거효율을 나타내었다.

전체적으로 요약하면, 고온·고압처리하지 않은 A 유형 키토산에서는 Cu^{2+}에 대한 제거효율이 가장 높게 나타났고 다른 중금속들은 거의 제거되지 않아, 중금속 제거효율 순서는 $Cu^{2+} > Cd^{2+} = Cr^{3+} = Pb^{2+}$으로 기술할 수 있었다. 15분 동안 고온·고압 처리한 B 유형 키토산에서는 Cu^{2+}와 Pb^{2+}에 대한 제거효율이 95%로 가장 높게 나타났고 그 다음으로 Cd^{2+}(45%), Cr^{3+}(25%) 순

의 제거효율을 나타내었다. 그러므로 중금속 별 제거효율 순서는 $Cu^{2+} = Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$이었다. 60분 동안 고온 · 처리한 C 유형 키토산에서는 Cu^{2+}(46%) > Pb^{2+}(36%) > Cr^{3+}(23%) > Cd^{2+}(6%)의 순서로 나타났다. 그러므로 각 키토산의 유형별로 중금속의 제거순서가 약간의 차이가 있기는 하였으나, 대체적으로 Cu^{2+}와 Pb^{2+}은 제거가 잘 되었고, Cd^{2+}과 Cr^{3+}은 비교적 제거가 잘 되지 않았다.

반응의 특성을 조사하기 위해서는 평형뿐만 아니라, 반응속도에 대한 고찰이 필수적이다. 특히, 반응속도는 반응기 설계를 위해 필요한 가장 기본적인 자료로서, 반응속도의 특성과 평형특성이 반드시 일치하는 것은 아니다.

각 중금속들의 제거에 있어 가장 제거가 잘되는 15분 동안 고온 · 고압 처리한 B 유형 키토산을 이용한 각 중금속 제거속도의 순서는 초기 10분 동안의 제거속도를 기준으로 할 때, Pb^{2+}(4.02 mmol/g · h) > Cu^{2+}(2.74 mmol/g · h) > Cd^{2+}(1.82 mmol/g · h) > Cr^{3+}(0.35 mmol/g · h)으로 나타나 Pb^{2+}의 제거속도가 가장 빠른 것으로 나타났다.

Suh와 Kim[7]은 여러 가지 무기 흡착제와 미생물들을 이용하여 수중의 Pb^{2+}에 대한 제거속도를 비교하였는데, 대체적으로 활성탄, 이온교환수지, 제올라이트와 같은 무기 흡착제에 비해 *Saccharomyces cerevisiae*, *Aureobasidium pullulans*, 활성 슬러지와 같은 미생물 흡착제에 의한 Pb^{2+} 제거속도가 월등히 빠르다고 보고하였다. 특히, 초기 Pb^{2+} 농도가 0.5 mmol인 수용액상에서 *A. pullulans*의 제거속도가 약 4.0 mmol Pb^{2+}/g · h로서 가장 높았는데, 이는 *A. pullulans* 주변에 있는 세포외 고분자 물질(extracellular polymeric substances, EPS)에 의한 표면 흡착이 지배적이었기 때문인 것으로 판단하였다.

그러므로 *A. pullulans*의 제거속도가 약 4.0 mmol Pb^{2+}/g · h인 것과 비교해 보면, 본 연구에서 15분 동안 고온 · 고압 처리한 B 유형 키토산은 생물기원 유기흡착제로서 중금속 제거에 있어 4.02 mmol Pb^{2+}/g · h의 Pb^{2+} 제거속도를 나타내어 중금속 제거를 위한 흡착제로서 충분한 능력을 가지고 있다고 판단된다.

또한 Cu^{2+}의 경우, 고온 · 고압 처리하지 않은 A 유형 키토산에서는 0.53 mmol Cu^{2+}/g · h, 15분 동안 고온 · 처리한 B 유형 키토산에서는 2.74 mmol Cu^{2+}/g · h, 60분 동안 고온 · 고압처리한 C 유형 키토산에서는 1.05 mmol Cu^{2+}/g · h의 Cu^{2+} 제거속도를 나타내어, 키토산을 고온 · 처리함에 따라 중금속 제거속도는 증가하였으나 장기간의 고온 · 처리는 중금속 제거에 좋은 영향을 미치지 못하였다. 그러므로 15분 동안 고온·처리하는 것이 중금속 제거속도에 있어서도 가장 유리한 것으로 나타났다. Cd^{2+}과 Cr^{3+}의 경우에서도 15분 동안 고온 · 고압 처리한 B유형 키토산에서 가장 높은 중금속 제거속도를 나타내었다.

2. 분자량측정

앞의 실험결과에서 키토산을 고온·고압 처리함에 따라 키토산의 중금속 제거능력과 제거속도가 변화하였고, 특히, 키토산을 15분 동안 고온·고압 처리하는 것이 중금속 제거능력과 제거속도에 있어 가장 좋은 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 이에 대한 이유를 규명하기 위한 연구의 일환으로, 고온 · 고압 처리하지 않은 키토산과 15분과 60분 동안 고온·고압 처리한 키토산의 분자량을 자동점도계를 이용하여 측정하였다. 그 결과 고온 · 고압 처리하지 않은 키토산의 분자량은 1,110 kDa이었고, 15분과 60분 동안 고온 · 고압 처리한 키토산의 분자량은 각각 588 kDa과 419 kDa이었다. 이 결과로부터 고온 · 고압 처리로 인해 키토산의 분자량이 감소한다는 것을 알 수 있었다.

조성관 등[8]은 Hackman법으로 게 껍질으로 제조한 키틴을 탈아세틸화시켜 키토산을 제조하는 공정에서, 일정 반응온도(100°C)에서 NaOH의 농도와 반응시간을 증가시켜 탈아세틸화도를 증가시켰는데, 탈아세틸화도가 증가됨에 따라 점도가 낮아지고 분자량이 감소하였고, 탈아세틸화도가 증가할수록 COD 제거효율이 증가한다고 발표한 바 있다.

손병일[9]의 연구결과에 의하면, 키토산 분자량이 적을수록 중금속 흡착이 잘 된다는 것을 알 수 있다. 박영미[10]는 탈아세틸화도가 100%이고 분자량이 각각 188,600과 504,200인 키토산을 이용한 Ni^{2+} 흡착실험에서 분자량이 낮을수록 Ni^{2+} 흡착회수율이 월등히 높다고 보고함으로써, 기존 탈아세틸화도의 차이가 없는 상태라면 키토산의 응용에 있어서 차이가 없다는 사실을 부정할 수 있는 적절한 예라고 지적하였다. 또한, 탈아세틸화도가 증가할수록 중금속의 흡착 회수율이 높다는 결과를 같이 발표하였다.

본 연구에서는 키토산의 탈아세틸화도는 100%로 일정하게 유지한 상태에서 고온처리와 고압처리를 동시에 함으로써 키토산의 분자량을 변화시켰다. 고온 · 고압 처리하지 않은 키토산에 비해 15분 동안의 고온 · 고압처리에 의해 키토산의 분자량은 절반수준으로 크게 감소한 것을 볼 수 있다. 그러나 60분 동안 고온 · 고압 처리에 의해서는 그다지 많은 분자량의 감소를 관찰할 수 없었다. Fig. 1에서 보는 바와 15분 동안 고

온 · 고압 처리한 키토산의 중금속 제거능력과 제거 속도가 가장 높게 나타남으로써, 15분 이상의 고온 · 고압처리는 키토산의 분자량을 감소시키기는 하였으나, 중금속 제거에는 효과적이지 못하였다.

키토산이 중금속 흡착제로써 뛰어난 이유는 많은 수산기를 가지고 있고, 친수성이 높으며, 중금속 이온의 흡착부위에 고활동성인 아민기의 수가 많이 있기 때문이다.[11] 따라서 고온 · 고압 처리 하지 않은 키토산에 비해서 15분 동안 고온 · 고압 처리한 키토산의 제거효율이 높게 나타난 이유는 고분자 키토산의 연결이 끊어져 단분자의 형태로 전환됨으로써 중금속 흡착에 중요한 역할을 하는 아민기의 수가 고온 · 고압에 의해서 증가하였기 때문이라는 추측할 수 있다. 그러나 60분 동안 고온 · 고압 처리할 경우에는 단분자 형태로의 전환과 함께 키토산 자체의 환형구조가 파괴되어, 중금속 흡착자리가 오히려 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 이러한 설명은 가정에 불과하며, 보다 분석적이고 명확한 원인 규명이 반드시 필요할 것으로 생각된다.

3. 중금속 제거능 비교

Figs. 2~5는 각각 Cd^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}의 초기 농도를 증가시키면서 각 키토산의 종류에 따른 네가지 중금속들의 농도변화를 조사하여, 평형상태에서의 중금속 농도에 따른 중금속 제거량을 비교한 것이다. 이 결과로부터 적용가능한 흡착등온식을 비교하여 Table 1에

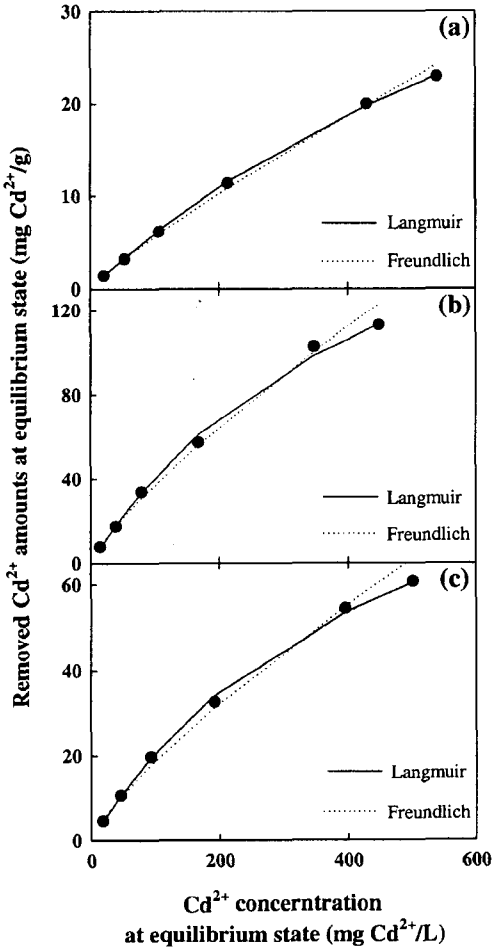

Fig. 2. Equilibrium isotherms of Cd^{2+} removal for (a) controlled chitoson (b) autoclaved chitoson for 15 min (c) autoclaved chitosan for 60 min.

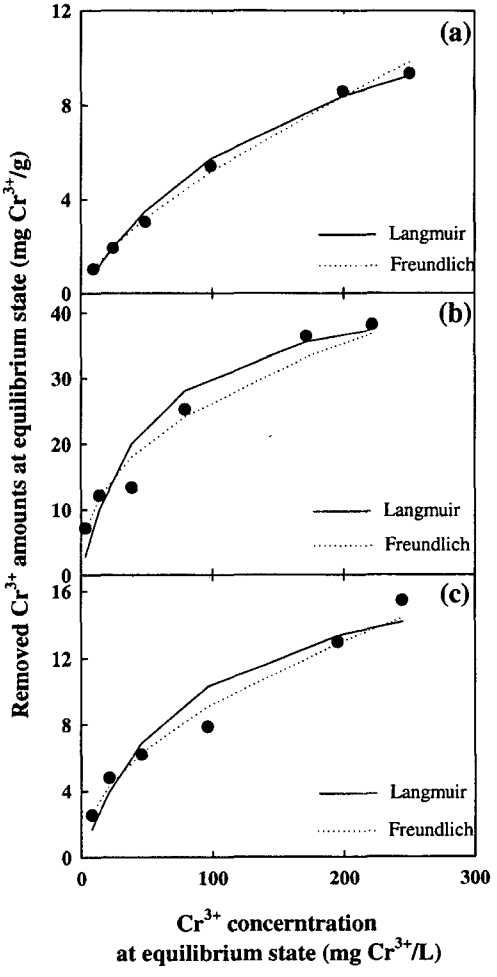

Fig. 3. Equilibrium isotherms of Cr^{3+} removal for (a) controlled chitoson (b) autoclaved chitoson for 15 min (c) autoclaved chitosan for 60 min.

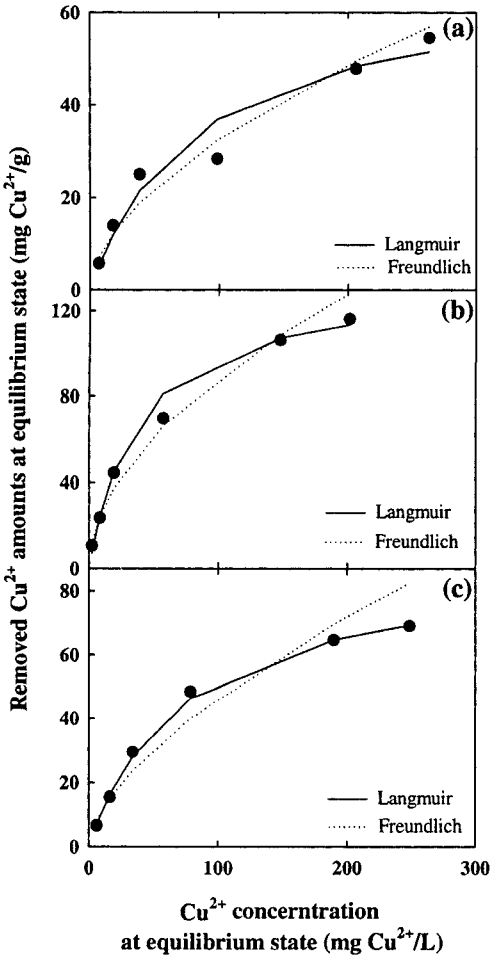

Fig. 4. Equilibrium isotherms of Cu^{2+} removal for (a) controlled chitoson (b) autoclaved chitoson for 15 min (c) autoclaved chitosan for 60 min.

나타내었다. 각 중금속의 종류에 관계없이 Freundlich 흡착등온식에 비해 Langmuir 흡착등온식이 보다 적합한 것으로 나타났다. 또한, 키토산의 중금속 제거능력을 비교하기 위하여 평형상태에서의 중금속 농도가 비교적 낮은 10 mg/l일 때의 중금속 제거량 q_{10}과 평형상태에서의 중금속 농도가 높은 200 mg/l일 때의 중금속 제거량 q_{200}을 조사하여 비교하였다. 전체적으로 모든 중금속에 있어, 15분 동안 고온·고압 처리한 B 유형 키토산의 q_{10}과 q_{200}이 다른 고온·고압 처리하지 않은 A 유형 키토산과 60분 동안 고온 · 고압 처리한 C 유형 키토산의 q_{10}과 q_{200}에 비해 월등히 높은 수치를 나타내어, B 유형 키토산의 중금속 제거능력이 가장 우수하다는 것을 알 수 있었다. 또한, A 유형 키토산에 비해 C 유형 키토산이 월등히 높은 중금속 제거능력을 나타내었다.

A 유형 키토산에서 각 중금속의 q_{10}을 비교해보면 $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{3+} \geq Cd^{2+}$으로 나타났는데, Cu^{2+}와 Pb^{2+}에 대한 제거능은 Cd^{2+}와 Cr^{3+}에 비해 월등히 높았으나, Cr^{3+}과 Cd^{2+}에 대한 제거능은 그다지 큰 차이를 보이지 않았다. 이와 같은 경향은 B 유형 키토산과 C 유형 키토산에서도 유사한 경향을 보였다. 또한, A 유형 키토산에서 각 중금속의 q_{200}에 대한 순서는 $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$로 나타났고, B 유형 키토산에서는 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$로 나타났으며, C 유형 키토산에서는 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+}$로 표현되었다. A 유형 키토산에서 각 중금속의 q_{10}과 q_{200}의 순서를 비교한 결과, 전체적으로 비슷한 중금속 제거능력의 경향을 나타내었으나, q_{200}에서 Cd^{2+}이 Cr^{3+}의 값보다 높게 나타남으로써, 중금속의 농도가 높을수록 Cd^{2+}에 대한 제거능력이 Cr^{3+}에 비해 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 B 유형 키토산과 C 유형 키토산에서 유사하게 나타났다.

그러나 A 유형 키토산에서 q_{200}을 비교해 보았을 때, Cu^{2+}에 대한 제거능력이 Pb^{2+}에 대한 제거능력에 비해 2배 가까이 높게 나타났으나, B 유형 키토산에서는 오히려 Pb^{2+}에 대한 중금속 제거능력이 Cu^{2+}에 대한 제거

Table 1. Comparison of adsorption models in several chitosans

Material	Cd^{2+} Model (r^2 value)		Cr^{3+} Model (r^2 value)		Cu^{2+} Model (r^2 value)		Pb^{2+} Model (r^2 value)	
	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich	Langmuir	Freundlich
Chitosan (0 min) A type	0.98	0.92	0.97	0.91	0.93	0.86	0.98	0.89
Chitosan (15 min) B type	0.97	0.93	0.95	0.92	0.94	0.82	0.99	0.79
Chitosan (60 min) C type	0.98	0.91	0.96	0.90	0.97	0.81	0.96	0.82

Table 2. Comparison of heavy metal removal capacities in several chitosans

Material	Cd^{2+}(mg Cd^{2+}/g)		Cr^{3+}(mg Cr^{3+}/g)		Cu^{2+}(mg Cu^{2+}/g)		Pb^{2+}(mg Pb^{2+}/g)	
	q_{10}*	q_{200}*	q_{10}*	q_{200}*	q_{10}*	q_{200}*	q_{10}*	q_{200}*
Chitosan (0 min) A type	0.7	11.4	1.0	8.6	7.1	46.5	3.3	24.3
Chitosan (15 min) B type	6.8	62.5	10.5	20.4	60.5	116.2	45.5	215.2
Chitosan (60 min) C type	3.2	33.3	3.1	13.1	34.2	66.3	10.2	78.6

*q_{10} and q_{200} represent amounts of heavy metal removed (mg heavy metal ion/g chitosan) at the equilibrium concentration of 10 mg/*l* and 200 mg/*l*, repectively.

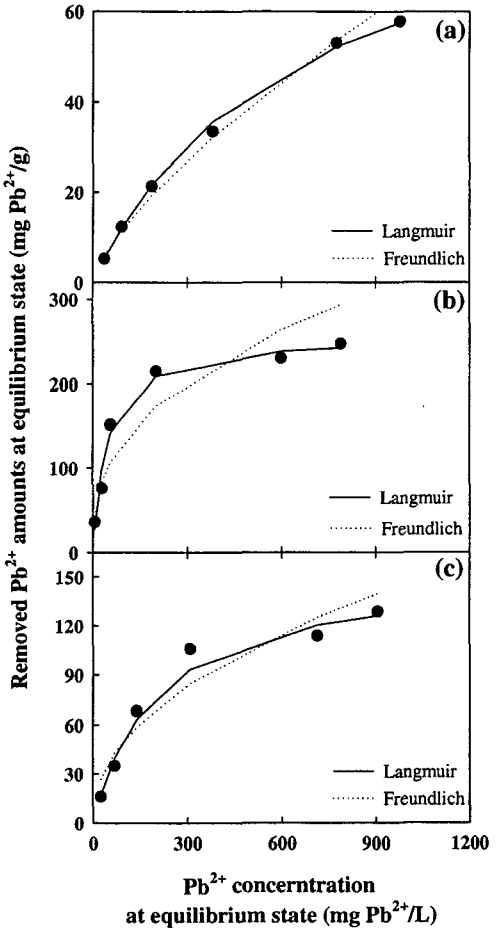

Fig. 5. Equilibrium isotherms of Pb^{2+} removal for (a) controlled chitoson (b) autoclaved chitoson for 15 min (c) autoclaved chitosan for 60 min.

능력에 비해 약 2배 정도 높게 나타났다. C 유형에서는 B 유형의 경우와 비슷하였으나, Pb^{2+}가 Cu^{2+}에 비해 약간 높게 나타났다.

그러므로 키토산에 대한 고온 · 고압 처리는 키토산의 중금속에 대한 친화도에 있어서도 약간의 변화를 유발한다는 것을 알 수 있었다. 전체적으로 제거가 잘 되는 중금속 집단(Pb^{2+}, Cu^{2+})과 제거가 잘 되지 않는 집단(Cd^{2+}, Cr^{3+})에 대한 제거능력은 고온 · 고압 처리에 의해 집단간의 변화를 보이지는 않았으나, 고온 · 처리에 의해 집단내 중금속에 대한 친화도 차이가 발생하여 제거능력의 변화는 발생한 것으로 판단된다.

Pb^{2+}가 제거가 잘 되는 중금속이고 Cd^{2+}은 비교적 제거가 잘 되지 않는 중금속이라는 유사한 결과는 여러 연구자들의 실험 결과에서도 나타난다.[12] Leusch[13] 등은 해조류를 이용한 여러 종류의 중금속 제거실험을 통해, 평형상태에서 최대 Pb^{2+}의 제거량은 320 mg/g biomass로서 Cd^{2+}의 140 mg/g biomass에 비해 2배 이상의 높은 제거량을 보였다고 발표하였다.

그러나 게 껍질을 이용한 중금속 제거에서는 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{3+} > Cu^{2+}$ 순으로 나타나,[14] Cu^{2+}에 대한 제거가 잘 이루어지지 않아 본 연구와 상당한 차이를 나타내었다. 이는 키토산의 경우 특별하게 Cu^{2+}에 대한 친화도가 높은 것에 기인한다고 판단되나, 상세한 원인은 보다 깊은 연구를 통하여 밝혀 낼 필요가 있을 것으로 판단된다.

이와 같이 여러 가지 생물흡착 재료들의 중금속 제거 능력에 대한 서열 분석은 많은 연구자들에 의해 이루어진 바 있는데, 이는 대체적으로 금속 이온의 전기 화학적 특성에 기인하는 것으로 보고 있다. Mattuschka와 Straube[15]은 *Streptomyces noursei*의 금속 친화도 순서는 전기적 포텐셜에 따른 이온의 순서와 유사하다고 하였다. 서정호 등[16]은 중금속 제거에 있어 서로 다른 특징을 가지고 있는 균류인 *S. cerevisiae*와 *A. pullulans*를 이용하여 실험하였는데, *S. cerevisiae*에서는 $Pb^{2+} > Cr^{3+} > Cd^{2+} > Ni^{2+}$의 순서로, *A. Pullulans*의 경우에는

$Pb^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$의 순서로 제거되어 미생물의 종류에 따라 Cd^{2+}와 Ni^{2+}의 순서가 바뀔 수 있다고 하였다. 또한, *Streptoverticillium cinnamoneum*을 이용한 중금속 제거 순서는 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} = Co^{2+} > Ni^{2+}$로 나타났으며, *Penicillium chrysogenum*의 경우에는 $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$로 나타나, 미생물의 종류에 따라 중금속에 대한 친화도에 차이가 있음을 알 수 있다.[12] 해조류인 *S. fluitans*를 이용한 중금속 제거실험에서는 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+}$의 순서로 나타났다는 보고도 있다.[13] 또한 제올라이트에 의한 중금속 제거효율의 순서는 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$의 순서로 나타났다는 연구 보고가 있으며,[17] 4가지의 조류를 이용한 실험결과에서는 $Cd^{2+} > Cu^{2+}$의 결과를 나타내었다.[18] 남세균인 *Phormidium laminosum*을 이용한 중금속 제거실험에서는 $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Ni^{2+}$의 순서로 나타났다.[19]

본 연구에서 나타난 중금속 제거 결과와 다른 연구자들의 연구 결과를 종합해 볼 때 생물흡착제의 종류에 따라 약간의 상이한 결과를 나타내기는 하나, 대체적으로 Pb^{2+}가 가장 제거가 잘 되는 것으로 나타났다. 그러나 어떠한 이유로 중금속의 제거에 차이가 나타나는지에 대해서는 명확한 결론이 내려져 있지 않는 실정이므로, 이러한 중금속간의 경쟁적인 관계에 대해서는 더 많은 연구가 필요할 것으로 판단된다.

IV. 결 론

고온 · 고압 처리하지 않은 키토산과 고온 · 고압 처리한 키토산과의 중금속 흡착실험을 비교해 본 결과 다음과 같은 결과를 도출할 수 있었다.

1) 여러 종류의 키토산에서 각종 중금속들에 대한 제거 모델을 고찰하기 위하여 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 적용시켜 본 결과 Freundlich 흡착등온식보다는 Langmuir 흡착등온식이 보다 적합한 것으로 나타났다.

2) 모든 중금속 제거 실험에서 중금속 제거능력을 비교해 본 결과, B 유형 > C 유형 > A 유형 키토산의 순으로 나타나, 고온 · 고압 처리에 의해 키토산의 변화를 유발시켜 중금속 제거능력을 증진시킬 수 있었으나, 최적의 고온 · 고압 처리는 B 유형으로 나타났다. 그러므로 기존의 키토산 보다는 15분 동안 고온 · 고압 처리한 키토산이 중금속 제거에 더 좋은 흡착제로써 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다.

3) 15분 동안 고온 · 고압 처리한 키토산을 이용한 각 중금속 제거속도의 순서는 초기 10분 동안의 제거속도를 기준으로 할 때, Pb^{2+}(4.02 mmol/g · h) > Cu^{2+}(2.74 mmol/g · h) > Cd^{2+}(1.82 mmol/g · h) > Cr^{3+}(0.35 mmol/g · h)으로 나타났다.

4) Pb^{2+}는 여러 키토산에서도 제거가 잘 되는 중금속으로 나타났고, Cd^{2+}와 Cr^{3+}은 비교적으로 제거가 잘 되지 않는 중금속으로 나타났다. 그러나 Cu^{2+}는 키토산의 경우에서만 비교적 제거가 잘 되는 중금속으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2003학년도 대구가톨릭대학교 일반연구비 지원에 의한 연구이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Volesky, B. : Biosorption and biosorbents, Biosorption of Heavy Metals, Volesky B.(Ed.), CRC Press, Boston, 3-5, 1990.
2. Brady, D., Stoll, A. and Duncan, F. R. : Biosorption of heavy metal cations by nonviable yeast biomass. *Environmental Technology*, **15**, 429-428, 1994.
3. 안의수 : 게 껍질에 숨겨진 비밀 키틴과 키토산. 한국생활환경학회지, **3**(4), 1-5, 1996.
4. 홍재식, 김환기, 이기완, 안향숙 : 갑각류 키틴질의 수처리이용에 관한 연구. 대한환경공학회지, **6**(2), 63-71, 1984.
5. 김동석 : 게껍질에 의한 수중의 납 이온 제거. 한국환경과학회지, **11**(4), 361-366, 2002.
6. 최환주 : 키토산을 이용한 침출수중의 중금속이온 흡착. 조선대학교 석사학위논문, 1995.
7. Suh, J. H. and Kim, D. S. : Comparison of different sorbents(inorganic and biological) for the removal of Pb^{2+} from aqueous solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **75**, 279-284 2000.
8. 조성관, 김선정, 정병욱, 김재진, 최규석, 이영무 : 부분 탈아세틸화된 키토산의 폐수처리 효과. 공업화학, **5**(5), 899-903, 1994.
9. 손병일, 이근태, 강옥주 : 키토산의 중금속이온 흡착능에 영향을 미치는 인자. 한국키틴키토산학회지, **5**(4), 234-239, 2000.
10. 박영미 : 키토산의 중금속이온 흡착 특성에 관한 연구. 이화여자대학교 박사학위논문 2001.
11. Ogawa, K. and Oha, K. : X-ray diffraction study on chitosan-metal complexes. Academic Press, Orland, 327-345, 1984.
12. Puranik, P. R. and Paknikar, K. M. : Influence of cocations on biosorption of lead and zinc a comparative evaluation in binary and multimetal systems. *Biores. Technol.*, **70**, 269-276, 1999.
13. Leusch, A., Holan, Z. R. and Volesky, B. : Biosorption of heavy metals(Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *J. Chem.*

Technol. Biotechnol, **62**, 279-288, 1995.
14. 신주남 : Crab shell 충진 칼럼을 이용한 수중 중금속의 연속적 제거에 관한 연구. 대구가톨릭대학교 석사학위논문, 2002.
15. Mattuschka, B. and Straude, G. : Biosorption of metals by a waste biomass. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **58**, 57-63, 1993.
16. 서정호, 김동석, 송승구 : 납의 생물흡착에 미치는 세포외 고분자물질의 영향. 한국생물학회지, **14**(1), 66-70, 1999.
17. 안희경, 박병윤, 김동석 : 게 껍질을 이용한 수중의 중금속 제거. 한국환경과학회지, **9**(5), 409-414, 2000.
18. Williams, C. J., Aderhold, D. and Edyvean, R. G. J. : Comparison between biosorbents for the removal of metal ions from aqueous solutions. *Wat. Res.*, **32**(1), 216-224, 1998.
19. Sampedro, M. A., Blanco, A., Llama M. J. and Serra J. L. : Sorption of heavy metals to Phormidium laminosum biomass. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **22**, 355-366, 1999.