

*Aspergillus oryzae*로부터 분리한 chitosan복합체에 의한 카드뮴 제거 효율에 관한 연구

장재선 · 이제만* · 김용희*

가천길대학 보건행정과, 인천광역시 보건환경연구원*

A Study on Removal Efficiency of Cd by using Chitosan Complex isolated from *Aspergillus oryzae*

Jae-Seon Jang · Jea-Mann Lee* · Yong-Hee Kim*

Dept. of Health Administration, Gacheon-Gil College, Incheon

*Health and Environment Research Institute, Incheon

Abstract

The removal efficiency of cadmium by chitosan complex isolated from *Aspergillus oryzae* was investigated through laboratory experiments. The results of the study are as follows. The adsorption kinetics of cadmium was reached the adsorption equilibrium in approximately 30 minutes and the removal efficiency was showed 95.8%. The effect of temperature on cadmium adsorption by chitosan complex shows that as the temperature increased, the amount of cadmium adsorption per unit weight of chitosan complex increased. The correlation between amount of cadmium adsorption per unit weight of chitosan complex and temperature was obtained through the coefficient of determination(R^2). R^2 values was 0.854($p < 0.05$). A linearized Freundlich equation was used to fit the acquired experimental data. As a result, Freundlich constant, the adsorption intensity($1/n$) was 0.550, and the measure of adsorption(k) was 2.181. So, it was concluded that adsorption of cadmium by chitosan complex is effective.

I. 서 론

각종 공장의 폐수로부터 환경에 유입되는 중금속물질들은 산업화의 진행과 더불어 해마다 증가하고 있는 실정므로 그 독성으로 인해 인체에 치명적인 해를 입힐 수 있고, 환경 내에 잔류하여 생태농축현상을 일으켜 질환을 유발하는 환경오염물질이다¹⁾. 그 중 카드뮴 중독은 1858년 은제품을 가공하는 공정 중 cadmium carbonate($CdCO_3$)에 폭로된 근로자들에게 직업성 중독이 최초로 보고된

이래 1963년 일본 Toyama현에서 발생한 Itai-itai 병과 같이 생태계 오염에 의한 카드뮴중독 사건 등 크고 작은 집단 중독사례가 계속되고 있다²⁾. 카드뮴은 산업 활동 과정 중 노출되어서 수질, 토양, 농작물, 어패류 및 인체에 농축되어 다양한 질병을 일으키는데 급성중독으로는 기도, 폐를 손상케 하며, 인후부 통증, 기침, 두통, 어지러움과 구토증 및 호흡곤란을 수반하고, 만성중독으로는 후각이상, 식욕부진, 반복성 설사, 위장장애 및 체중감소 등을 증상을 유발 하는 것으로 보고 되고 있다³⁾.

이에 우리나라에서는 대부분의 중금속물질이 환경중으로 유입되는 것을 규제하는 수질환경기준 및 폐수배출허용기준을 마련하고 있다^{4,5)}.

곰팡이 균사체를 끓는 진한 알칼리 용액으로 추출하면 단백질과 알칼리에 녹는 지질 및 glucan을 제거함으로써 직접 chitosan 복합체를 얻을 수 있다. 또한 곰팡이 균사체로부터 분리해 낸 chitosan 복합체가 그 자체로도 폐수에서 높은 응집 효과가 있는 것으로 보고 되고 있는바⁶⁾ 생물 산업에서 이용되고 버려지는 곰팡이 균사체 폐기물로부터 chitosan 복합체를 분리하여 흡착제로 활용 가능성을 검토함으로써 환경 보존과 폐기물 재활용 및 폐수처리 비용 절감이 기대되어진다. 현재 국내에서는 곰팡이를 이용하여 의약 및 식품용 제품을 생산하고 있다. 따라서 생물 산업에 이용된 후 버려지는 곰팡이 폐기물인 chitosan 복합체의 잠재적인 원료로서 가능성이 높다.

따라서 본 연구에서는 *A. oryzae*로부터 chitosan 복합체를 분리하였고, 분리된 chitosan 복합체에 의한 카드뮴의 흡착 실험을 실시하여 흡착제로서의 이용 가능성을 검토하기 위한 기초 자료를 제공하는데 그 목적이 있다.

II. 재료 및 방법

1. *A. oryzae*로부터 chitosan 복합체의 분리

A. oryzae 균사체 30 g을 분해 flask에 넣고 wet cell : solvent의 비율을 1:10으로 40%(w/w) NaOH로 120°C에서 1시간 추출하였다. 이를 증류수로 세척액이 중화될 때까지 수세한 후 감압 여과하여 48시간동안 동결 건조시켜 chitosan 복합체를 얻었다⁶⁾.

2. 분리한 chitosan 복합체에 의한 카드뮴의 흡착 제거

1) 실험재료

본 실험에 사용한 흡착제는 *A. oryzae*로부터 분리한 chitosan 복합체이다. 흡착 실험을 위해 시료를 200 mesh sieve로 거른 후 항온건조기(Precision

Scientific Co.)에서 105°C로 향량이 될 때까지 건조시킨 후에 데시케이터에 보관하면서 실험재료로 사용하였다. 실험에 사용한 카드뮴 용액은 일본 Wako Chemical사 원자흡광 분석용 표준용액(1,000 ppm)을 사용하였다.

2) 실험방법

카드뮴의 농도를 약 10ppm으로 희석한 용액 40ml를 100ml의 삼각 flask에 취한 후 chitosan 복합체를 넣고 일정속도로 shaking water bath (D7-SK, 1740S, 동양기계)를 이용하여 시간별(3분, 5분, 10분, 30분, 60분, 120분), pH별(4.0, 7.0, 9.0), 온도별(30°C, 40°C, 50°C), chitosan 복합체의 주입량별(0.01g, 0.05g, 0.10g, 0.20g, 0.50g) 농도를 측정하였다. 실험에 사용한 기기는 pH 조절을 위한 pH meter(USA, Corning, Model 17)를, 농도정량을 위하여 flame atomic absorption spectrophotometer (AA, Model Spect. 800, Varian, Australia)를 이용하여 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 흡착 반응속도론

반응시간에 따른 카드뮴의 흡착 제거율을 실험하기 위하여 카드뮴의 농도가 약 10mg/L인 용액 40ml에 각각 chitosan 복합체 0.1g을 넣고 반응시간 3분, 5분, 10분, 30분, 60분, 120분으로 변화시키면서 실험한 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 카드뮴의 흡착 제거율은 3분에 79.5%, 5분 82.4%, 10분 86.9%, 30분 95.8%, 60분 97.7%, 120분 98.8%로 나타났다. 본 실험 결과 카드뮴의 흡착 제거율은 반응시간이 경과할수록 증가하는 경향으로 나타났으며, 수분 내에 쉽게 chitosan 복합체의 흡착 부위에 흡착되어 반응 30분 이후부터 흡착평형에 도달하였다. 이러한 실험 결과로부터 흡착시 반응시간에 따른 영향은 약간의 차이가 있으나 chitosan 복합체에 의한 카드뮴의 흡착은 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 부유상태에서 흡착제에 의한 중금속의 흡착이 수분 내지 수시간 내에 일어난다는 다른 연구 결과들과도 일치하였다⁷⁾.

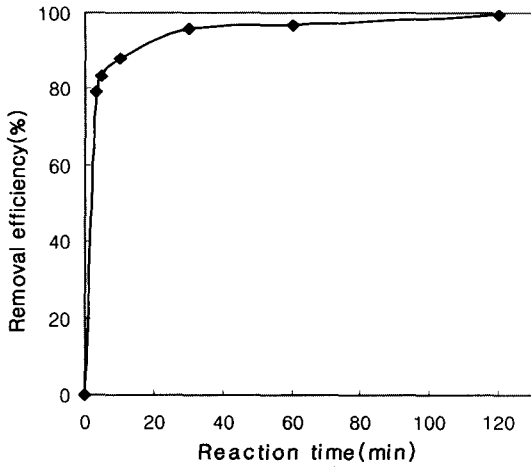


Fig. 1. Adsorption kinetics of cadmium by chitosan complex.

2. 등온흡착식

본 실험에서는 카드뮴의 농도가 약 10mg/L인 용액에 chitosan 복합체를 투입하여 등온흡착 실험을 행하였다. 실험 결과는 Freundlich 등온흡착 방정식을 적용하였으며 그 식은 다음 (1)과 (2)와 같다.

$$\frac{X}{M} = KCe^{1/n} \quad (1)$$

여기서 X/M: 단위중량의 흡착제에 흡착된 물질의 양(mg)

Ce: 흡착이 일어난 후 용액 중의 흡착질의 평형 농도(mg)

K, n: 실험에 의해 구해지는 상수

이 식에서 나타난 상수들은 식(2)의 형태로 바꾸어서 log(X/M)과 logCe의 대수 graph로부터 구할 수 있다.

$$\log (X/M) = \log K + 1/n \log Ce \quad (2)$$

흡착등온식은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 각 plot간에 직선이 얻어져 Freundlich식에 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 그리하여 자료치의 분석은 최소자승법(least square regression analysis)으로 처리하여 그 결과를 Freundlich식에 적용시켜 구한

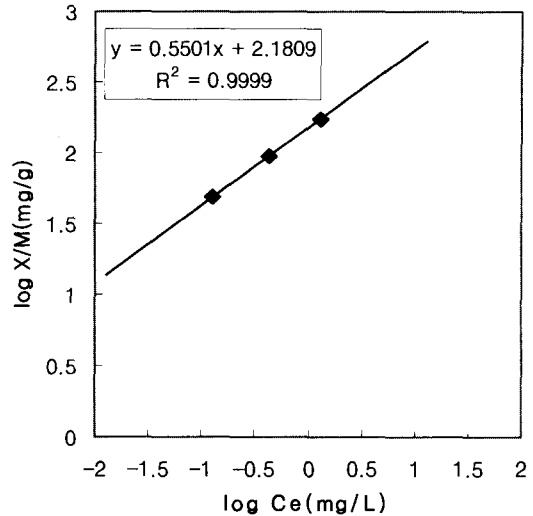


Fig. 2. Freundlich isotherm for adsorption of cadmium on chitosan complex.

Table 1. Parameter for Freundlich isotherms equation of cadmium

Freundlich's equation	Freundlich isotherms		
	1/n	k	r ²
X/M=2.181 Ce ^{0.55}	0.550	2.181	1.000

결과는 Table 1과 같다. Table 1에서 보는 바와 같이 1/n은 0.550, k는 2.181로 등온흡착식은 X/M = 2.181 Ce^{0.55}으로 나타났다.

일반적으로 등온흡착식에서 Freundlich의 흡착상수 k 값은 클수록, 1/n 값이 0.3~0.7의 범위 내에 포함되는 경우에는 흡착이 오래 지속되므로 효과적이며, 2이상인 경우에는 흡착이 매우 어렵다고 알려져 있다⁸⁾. 본 실험에서는 1/n이 0.550로 이 범위안에 포함되므로 흡착성이 양호한 것으로 평가되어 chitosan 복합체를 카드뮴 제거 흡착제로서의 적용이 가능하다고 할 수 있다.

3. 온도의 역할

반응온도가 chitosan 복합체의 카드뮴 제거 효율에 미치는 영향을 실험한 결과는 30℃에서 95.6%, 40℃에서 97.7%, 50℃에서 98.0%로 나타나 그 영향은 작지만 온도가 증가함에 따라 흡착정도도 증

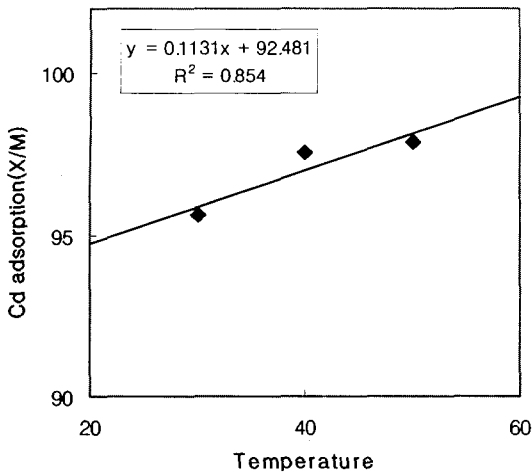


Fig. 3. Effect of temperature on cadmium adsorption by chitosan complex.

가하는 경향을 보였다. 이는 물리적 흡착의 경우 낮은 온도에서 흡착이 잘 일어난다고 알려진 것과 상반된 결과를 나타내었다. 이는 물리적 흡착뿐 만 아니라 화학적 또는 복합적 mechanism에 의해 흡착 제거율이 달라지는 것으로 생각 된다⁹⁾. Fig. 3은 카드뮴의 온도변화에 따른 흡착 제거되는 것의 상관관계를 알아보기 위해 x축에 온도, y축에 단위중량 당 chitosan 복합체에 흡착 제거되는 카드뮴의 양으로 하여 상관관계를 그래프로 나타낸 것이며, 직선의 회귀방정식을 구하였다. 따라서 온도와 카드뮴의 흡착 제거에 대한 상관관계는 5% 유의수준에서 $y = 0.1131x + 92.481$, 결정계수 $R^2 = 0.854$ 로 상관관계를 나타내어 온도 변화에 따라 카드뮴의 흡착 제거에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

4. 복합체 주입량에 따른 흡착 경향

chitosan 복합체를 0.01g에서 0.50g를 변화시키면서 초기 농도를 약 10 mg/L로, 수용액의 부피를 40 ml로 고정하여 30분간 반응시켜 카드뮴의 흡착 제거 특성을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 chitosan 복합체 주입량에 따른 카드뮴의 흡착 제거율을 살펴보면 0.01g은 66.4%, 0.05g은 87.1%, 0.10g은 95.8%, 0.20g은 98.7%, 0.50g은 99.2%로 나타났다. 본 실험 결과 chitosan 복합체 주입량이 증가할수록 제거효율이 증가한다는 이

등¹¹⁾의 보고와 일치하였으며, 주입량을 증가시켜도 흡착효율은 직선적으로 증가하지 않았다. 즉 chitosan 복합체의 증가에 따라 흡착율은 비례하지는 않지만 일정농도의 용액에 적정한 주입량의 사용이 효과적임을 고려하는데 chitosan 복합체 주입량은 0.1g일 경우도 가장 효율적인 제거 효과를 나타내어 카드뮴의 제거에 적당하다고 할 수 있다.

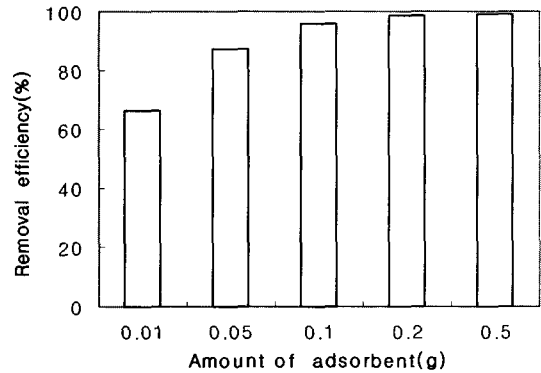


Fig. 4. Removal efficiency of cadmium with the change of adsorbent weight.

IV. 결론

본 연구는 *Aspergillus oryzae*로부터 chitosan 복합체를 분리하였고, 분리된 chitosan 복합체에 의한 폐수 중의 카드뮴의 흡착 제거 실험을 실시하여 흡착제로서의 이용 가능성 실험결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1. *A. oryzae*로부터 분리한 chitosan 복합체에 의한 카드뮴의 흡착 반응속도론은 반응시간이 경과할수록 증가하는 경향으로 나타났으며, chitosan 복합체의 흡착 부위에 반응 30분 이후부터 흡착평형에 도달하였으며, 이때 제거율은 95.8%로 나타났다.
2. 카드뮴의 평형농도(Ce)와 chitosan 복합체 당 카드뮴의 흡착량(X/M)을 Freundlich식에 적용시켜 등온흡착식을 구한 결과 $X/M = 2.181Ce^{0.55}$ 으로 나타났다.
3. 온도에 따른 흡착 양상은 카드뮴은 온도가 증가함에 따라 흡착 제거율이 약간 증가하였다. 온도 변화에 따른 흡착율의 상관관계에서 결정계수 $R^2 = 0.854$ 로 온도 변화에 따라 카드뮴의 흡착

제거 현상을 잘 설명할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 chitosan 복합체 주입량에 따른 흡착 제거율은 양이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내고 있다.

참 고 문 헌

1. 환경부 : 환경백서. 1999.
2. G. Buell : Some biochemical aspects of cadmium. *Toxicol. J. Occup. Med.* 17:189, 1975.
3. G. D. Lewis : Cadmium accumulation in man. *J. Chron. Dis.* 25:717. 1972.
4. 환경부 : 환경정책기본법. 법률 4257호. 2000.
5. 환경부 : 수질환경보전법. 법률 3889호. 2000.
6. R. A. A. Muzzarelli, F. Tanfani, G. Scarpini M : Chelating, film forming and coagulating ability of the chitosan-glucan complex from *A. niger* industrial wastes. *Biotech. Bioeng.* 22:885-896.1980.
7. 이종은 : 천연 고령토의 폐수 중 납 흡착에 관한 연구. 한국환경위생학회지. 21(3):77-86. 1995.
8. 양병수 : 용수 및 폐수처리, 동화기술, p.188-211. 1988.
9. 김병화 : 국산제올라이트를 이용한 폐수 중의 중금속 제거에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 1987.
10. M. A. Ferro-Garcia et al : Adsorption of zine, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Carbon*, 26(3):363-373, 1988.
11. 이한영, 강안수 : 당진산 점토의 중금속 흡착 특성에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 26(1) : 49-54. 2000.