



ORIGINAL PAPER

원저

인산화 솔잎을 이용한 비소(As)제거 특성

권택남, 김현아, 안선진, 이창희, 전충[†]

강릉원주대학교 생명화학공학과

(2011년 2월 24일 접수, 2011년 2월 27일 수정, 2011년 3월 2일 채택)

Characteristics for removal of As(V) using Phosphorylated Pine needles

Kwon Taik Nam, Kim Hyun Ah, An Seon Jin, Lee Chang Hee, Jeon Choong[†]

Department of Biochemical Engineering, Gangneung-Wonju National University

ABSTRACT

A study on characteristics for removal of arsenic ion using phosphorylated pine needles was performed. The surface condition of phosphorylated pine needles was confirmed by FT-IR, SEM(Scanning Electron Microscopy) and EDX(Energy Dispersive X-ray). The removal rate of arsenic ion was the highest as about 98% at pH 7. Most absorption for arsenic ion was also completed within 30min and decreased with time and pH of arsenic solution from 6.5 to 2.4.

Keywords : Pine needles, Arsenic, Phosphorylation, Adsorption

초 록

솔잎의 기능을 변형한 인산화 솔잎을 이용한 비소 제거에 관한 연구가 수행되었다. 인산화 솔잎의 표면 상태는 FT-IR, SEM(Scanning Electron Microscopy) 그리고 EDX(Energy Dispersive X-ray)을 이용하여 확인하였다. 비소의 제거율은 pH 7에서 약 98%로 가장 높았다. 또한 대부분의 흡착은 교반 후 30분 내에 이루어 졌으며 비소 이온 용액의 pH는 약 pH 6.5에서 pH 2.4로 시간에 따라 감소하였다.

핵심용어 : 솔잎, 비소, 인산화, 흡착

[†]Corresponding author : metaljeon@gwnu.ac.kr

1. 서론

지구 온난화, 에너지 고갈, 인구수 증가 등으로 인하여 지금 전 세계의 공통적인 관심사로 환경문제가 떠오르고 있다. 다른 환경문제도 그렇지만, 그 중에서도 특히 물은 인간에게 있어서 없어서는 안 될 중요한 물질이다. 따라서 이러한 물의 오염은 인간에게 가장 직접적인 영향을 미친다. 특히 금속 여러 공장들에서 나오는 중금속이 함유된 폐수는 적절한 처리를 하지 않을 경우 주변의 토양과 강, 하천, 지하수를 오염시키며, 주변 생태계는 물론 식수, 생활용수의 오염으로 우리의 생활환경에까지 영향을 미칠 수 있다¹⁾. 또한 물속의 중금속은 인체 내로 들어오게 되면 밖으로 잘 배출되지 않을 뿐만 아니라, 그에 대한 심각한 합병증도 나타나게 된다.

중금속은 비소(As), 납(Pb), 카드뮴(Cd), 구리(Cu) 등 주기율표상의 아래쪽에 주로 위치하고 있는 비중 4.0이상의 무거운 금속원소를 말한다. 이러한 중금속이 환경에 배출되면 생물권을 순환하면서 먹이연쇄를 따라 사람에게까지 이동해 오기 때문에 중금속에 의한 환경오염을 막으려는 노력이 필요하다. 중금속은 미량이라도 체내에 축적되면 잘 배설되지 않고 우리 몸속의 단백질에 쌓여 장기간에 걸쳐 부작용을 나타내기 때문에 매우 위험하다.

이러한 중금속들은 일차적으로 수중 플랑크톤 또는 동물 플랑크톤 등에 의하여 흡수·축적되며 이차적으로는 이들을 먹고 사는 물고기에 축적되고 마지막으로 섭취와 접촉, 호흡 등의 과정을 통해 인간과 동물에게 전달되는 먹이 사슬을 갖는다²⁾.

중금속의 인체에 미치는 영향을 살펴보면, 우선 대표적으로 수은, 카드뮴, 납, 크롬, 비소 등이 있다. 그 중 비소(As)는 지구상에 자연적으로 널리 분포하고 있는 원소로서 지각에 약 3.4ppm정도 함유되어 있으며 화학적으로는 금속과 비금속의 성질을 가지고 있어 준중금속으로 분류되나 일반적으로는 금속류로 알려져 있다. 비소는 다양한 화합물의 형태로 환경 중에 분포하는 주요 환경오염물질 중 하나이다. 비소 화합

물은 크게 산소, 염소 및 황과 결합한 무기비소 화합물과 탄소, 수소와 결합한 유기비소 화합물로 나누어지며, 비소의 유해성은 이온 생태나 화합물의 형태에 따라 다른 것으로 알려져 있다.

이러한 비소는 유리 제조, 비소 화합물제조, 목재 약품 처리, 황산 제조, 화학 비료 제조, 농약공장, 양모 염색 공장 등에서 배출되는데 피부·신장·위장·신경·간장·간 기능 장애 등을 유발하며, 급성 중독 시 혼수상태에 이어 심할 경우 사망에 까지 이르게 하는 치명적 독성을 가지고 있다³⁾.

현재 여러 중금속에 대해 제거하는 기술들이 많이 발달해왔고 또 시행하고 있다. 대표적으로 침전, 응집, 부상, 이온교환 등의 방법들을 들 수 있다⁴⁾. 하지만 이런 방법들은 사실상 비효율적이거나 많은 비용이 들 수 있다.

그래서 최근에는 waste wool, nut wastes, tree barks, cotton 등과 같은 농업 폐기물을 이용하여 중금속을 제거하고자 하는 연구가 많은 연구자들에 의해서 진행되어지고 있으며 중금속 흡착제로서 상당한 가능성을 보여주고 있다⁵⁾⁻⁷⁾. 이러한 농업 폐기물 등을 중금속 흡착제로 사용하였을 때 가격이 매우 저렴하여 경제적인 공정이라는 아주 큰 장점을 가지게 된다.

본 연구는 우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 소나무 잎을 비소의 흡착제로 이용하여 비소에 대한 체계적인 흡착연구를 수행하였다. 솔잎에 대한 비소의 제거율을 증가시키기 위해 솔잎의 기능을 변화시켰다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 솔잎의 성분 분석 특성

FT-IR을 이용하여 솔잎의 기능을 조사하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy)과 EDX(Energy Dispersive X-ray)을 이용하여 솔잎의 표면 상태를 확인하였다.

2.2 솔잎의 인산화

우선 솔잎 5.0g을 Urea(요소) 2.24g, 인산(85%, H₃PO₄) 50ml, 증류수 50ml의 혼합물에

넣고 10분 정도 mixing한다. 그리고 혼합물을 24시간 동안 숙성 시킨 후, 이를 filtering 한 다음, 열처리(100℃, 2시간)한다. 만들어진 인산화 된 슬임을 증류수로 3~4회 washing한 다음 이를 다시 filtering 하여 상온에서 건조시킨다⁸⁾.

2.3 중금속 흡착 실험

모든 중금속 흡착 실험은 100mL의 중금속 용액을 함유한 회분식 형태로 수행되어졌으며 분말 형태의 슬임을 이용하였다.

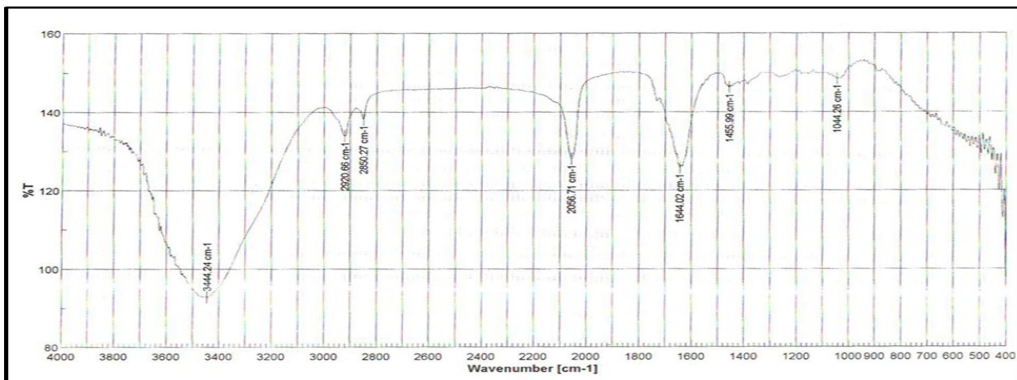
슬임은 학교 뒷산에 있는 소나무에서 채취하여 불순물을 제거하기 위해 증류수로 washing하였다. 이를 상온에서 잘 건조하여 분쇄기로 슬임을 분쇄하였다.

또한 중금속 용액을 만들기 위하여 Standard Solution을 이용하였다. 실험 후 중금속 용액은 filtering하여 흡착제(슬임)와 분리하였으며 중금속 여액은 증류수를 이용하여 희석한 후 AAS(Atomic Absorption Spectroscopy, Perkin Elmer Analyst 300, USA)를 통해 농도를 측정하였다.

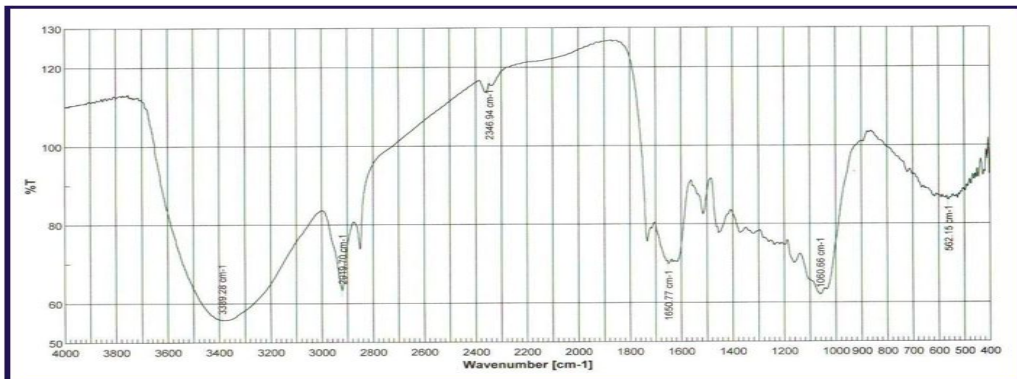
3. 실험결과 및 고찰

3.1 FT-IR을 이용한 슬임 성분의 특성 분석

일반 슬임과 인산화 슬임의 성분을 분석하기 위해 FT-IR을 이용하였다. 그 결과를 [Fig. 1]에 나타내었다. 일반 슬임의 FT-IR 피크에서



(a) 일반 슬임의 FT-IR



(b) 인산화 슬임의 FT-IR

[Fig. 1] 일반 슬임과 인산화 슬임의 FT-IR.

3444cm⁻¹에서 나타나는 피크는 hydroxyl group 을 나타낸다. 또한 2920cm⁻¹의 피크는 일반적으로 C-H₃내의 C-H를 나타내며, 약 1600cm의 피크는 C=C을 나타낸다⁹⁾. 따라서 솔잎의 주된 흡착 기능기는 -OH로 판단된다. 인산화 솔잎의 FT-IR을 보면 일반 솔잎의 것과 피크의 세기만 다를 뿐 거의 동일한 것을 알 수 있다. 인산기의 유무여부를 FT-IR을 통해 알 수 없어 솔잎의 기능기 변환 유무는 FT-IR을 통해 알아볼 수 없었다. 따라서 좀 더 정확히 알아보려고 SEM과 EDX를 사용하여 정밀하게 측정하였다.

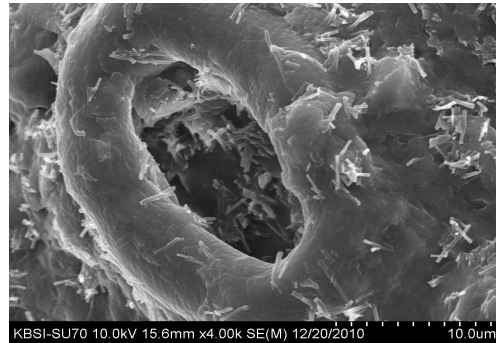
3.2 SEM을 통한 솔잎의 표면상태 분석

솔잎의 기능기 변형과 솔잎 표면위의 비소 이온의 흡착 유, 무를 확인하기 위하여 SEM과

EDX를 통해 분석을 하였다. 결과는 [Fig. 2], [Fig. 3], [Fig. 4]에 나타내었다. 일반 솔잎의 EDX를 보면 P의 피크가 없는 반면 인산화 솔잎의 EDX를 보면 P의 피크가 있음을 확인할 수 있다. 이는 FT-IR을 통해 알 수 없었던 인산기의 유무를 알 수 있다. SEM 사진을 보면 인산기 솔잎의 표면에 일반 솔잎의 표면에는 없던 변화가 나타났다. 일반 솔잎의 기공과 표면에는 미세한 솔잎 분말들이 묻어있는 것으로 추측된다. 또한 인산기 전 후의 인산기 솔잎의 SEM 사진을 보면 비소이온의 흡착 전에는 솔잎을 표면에 많은 기공들이 보이나 흡착 후에는 그 기공들 사이 사이에 비소 이온으로 추정되는 물질들이 붙어있는 것을 확인되었다.

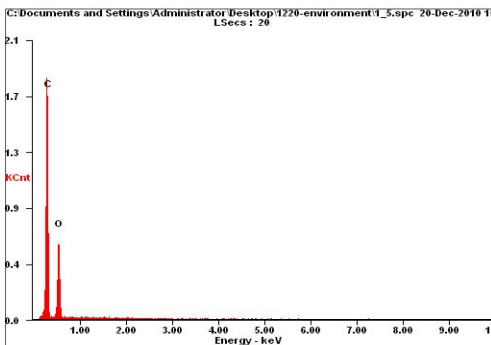


(a) 일반 솔잎

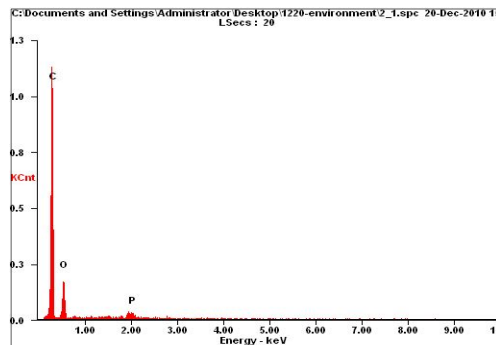


(b) 인산화 솔잎

[Fig. 2] 일반 솔잎과 인산화 솔잎 표면의 SEM 사진.

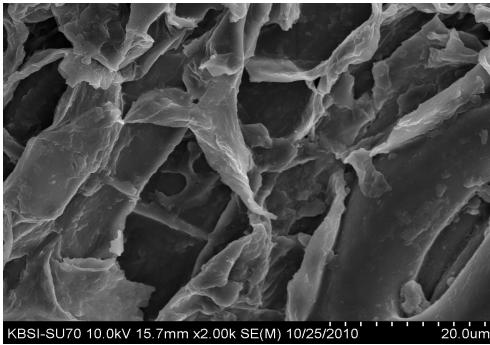


(a) 일반 솔잎

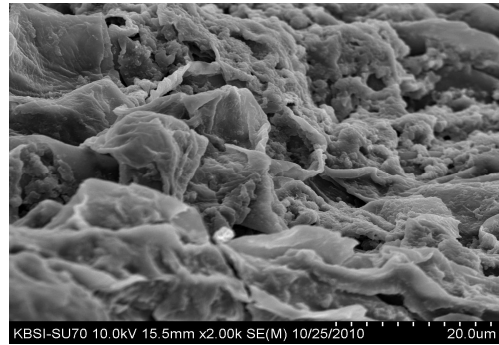


(b) 인산화 솔잎

[Fig. 3] 일반솔잎과 인산화 솔잎 표면의 EDX.



(a) 비소 이온 흡착 전

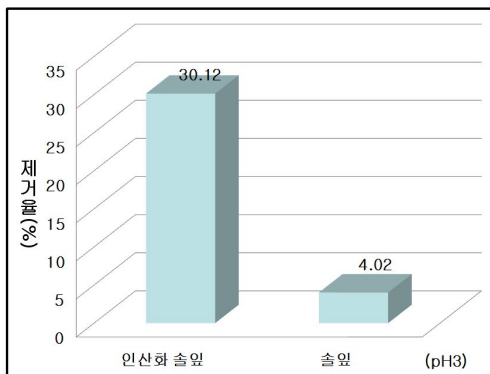


(b) 비소 이온 흡착 후

[Fig. 4] 비소 이온 흡착 전, 후의 인산화 슬럿 표면의 SEM 사진.

3.3 슬럿과 인산화 슬럿 제거율 특성

비소 이온의 초기농도는 10ppm으로 고정하고 슬럿과 인산화 슬럿을 2g으로 동일한 양을 투입하였다. 24시간 교반한 후 filtering을 통해 흡착제와 중금속 여액을 분리하였다. 이렇게 분리된 중금속 여액을 증류수로 희석하여 AAS를 이용해 농도를 측정하였다. 결과는 [Fig. 5]에 나타내었다. 그래프를 보면, pH 3에서 일반 슬럿의 비소 제거율은 4.02%인 반면에 인산화 슬럿의 제거율은 약 30%로 나타났다. 이 결과로 부터 일반 슬럿보다 인산화한 슬럿이 비소의 제거에 더 효과적이라는 것을 알 수 있다. 따라서 슬럿을 인산화하여 다른 실험을 진행하였다.



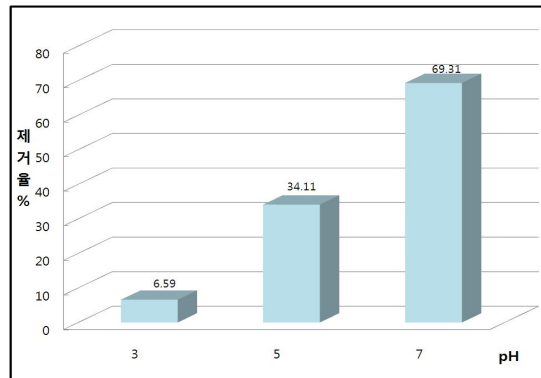
[Fig. 5] 일반 슬럿과 인산화 슬럿의 제거율 특성.

3.4 인산화 슬럿을 이용한 pH에 따른 비소 제거율 특성

비소 이온의 초기 농도는 10ppm, 인산화 슬럿의 양은 2g으로 고정하여 실험을 진행하였다. 결과는 [Fig. 6]의 그래프로 나타내었다. pH가 3일 때는 약 7%, pH 5에서는 약 34%의 제거율을 보인 반면 pH 7에서는 약 70%의 제거율을 보였다. 이는 pH가 높을수록 비소 이온의 제거율이 높아진다는 것을 알려주는 결과라 할 수 있다⁹⁾.

3.5 인산화 슬럿의 투입량에 따른 비소 제거율 특성

비소이온의 초기농도는 10ppm으로 고정하고 인산화 슬럿의 투입량을 달리하며 제거율에 대한



[Fig. 6] 인산화 슬럿을 이용한 pH에 따른 비소 제거율.

특성을 조사하였다. 그 결과는 [Fig. 7]에 나타내었다. 그래프를 보면, 전반적으로 인산화 솔잎의 투입량이 증가하면서 제거율 또한 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 인산화 솔잎 3g 투입 시 비소의 제거율이 약 98%로 비소 이온이 거의 다 제거되었다. 솔잎이 폐기물이라는 것을 감안할 때 이 결과는 인산화 솔잎이 비소의 흡착제로서 경제성을 갖고 있음을 보여주는 것으로 판단된다.

3.6 시간에 따른 비소 제거율 특성

인산화 솔잎의 양을 3g으로 고정한 상태에서 시간의 변화에 따른 비소 제거의 특성을 확인하였다. 그 결과를 [Fig. 8]의 그래프로 나타내었다. 비소 농도 그래프를 보면 교반 시작 후 약 30분이면 흡착이 거의 다 이루어진다는 것을 알 수 있다. 또한 pH와 비소 제거율간의 관계를 살펴보면 약간의 차이는 있지만 비례하는 것을 볼 수 있다.

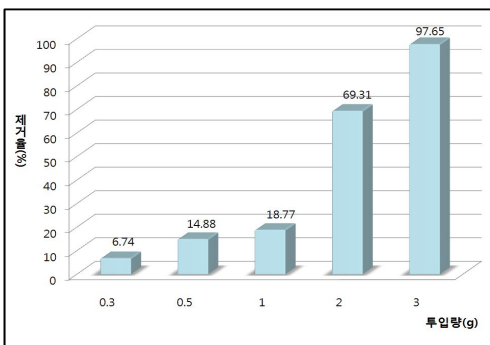
4. 결론

우리 주변에서 흔히 구할 수 있는 솔잎을 변형기를 변형하여 비소이온의 흡착 실험을 진행하였다. 일반 솔잎의 주된 흡착 기능기는 FT-IR을 이용하여 측정된 결과 -OH로 예상하였다. 일반 솔잎을 이용하여 비소이온의 흡착실험을 진행한 결과 비소 이온 제거율 약 4%로 현저히 낮았다. 이에 솔잎의 기능기를 변형하여 실험을 진행하였

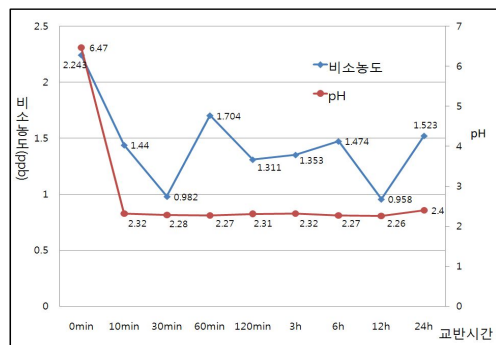
다. 기능기를 인산기로 변형한 솔잎은 비소이온 제거율 약 30%로 일반 솔잎에 의한 흡착에 비해 제거율이 월등히 높았다. 또한 pH7에서 인산화 솔잎을 3g 투입하여 실험하였을 때 제거율 약 98%로 비소 이온이 대부분 흡착되었다. 대부분의 흡착은 교반 후 30분 이내에 이루어졌으며, pH는 약 7.0에서 2.0으로 시간에 따라 감소하였다. SEM과 EDX를 통해 인산화 솔잎의 표면 상태를 확인하였다.

참고문헌

1. B. Volesky, Z. R. Holan, Biosorption of heavy metals, Biotechnol. Prog, 1995, 11(3) (1995).
2. 김종학, 강종석. 「중금속 제거 기술」, 한국과학기술정보연구원(KIST) (2005).
3. 박상원, 박정문, 장현숙, 「표면 개질을 통한 흡착 공정에 의한 비소제거 연구」, 환경과학논집 1(1), 계명대학교 낙동강환경원 (1996).
4. 이진우, 김종오, 정종태, 최재영, 「무기흡착제를 이용한 수중의 유해 중금속 제거」, 한국지반환경공학회 2008 학술발표회 논문집, 한국지반환경공학회 (2008).
5. 전충, 김정환, 「톱밥을 이용한 중금속 제거에 관한 연구」, 유기물자원화 15(2), 유기성자원학회 (2007).
6. 김은경, 조영구, 권영두, 박미아, 김한수, 박광하, 「키틴에 의한 중금속 Cd(II), Pb(II)이온의 흡



[Fig. 7] 인산화 솔잎의 투입량에 따른 비소 제거율.



[Fig. 8] 인산화 솔잎을 이용한 시간에 따른 비소 제거율.

- 착 및 회수에 관한 연구», 분석과학 15(2), 한국 분석과학회 (2002).
7. 장재선, 이제만, 김용희, 「중금속 제거를 위한 흡착제로서 생물산업 폐기물의 재활용», 대한환경위생학회지 17(3), 대한환경위생공학회 (2002).
 8. 김정환, 「화학적 기능이 변환된 톱밥을 이용한 중금속 제거에 관한 연구», 강릉대학교 석사 학위 논문, p. 22, (2009).
 9. 성기천, 「천연 슬럼프추출물의 특성 및 분석», 한국유화학회지 21(4), 한국유화학회 (2004).
 10. 김순오, 이우춘, 정현수, 주현구, 「침철석 (goethite)과 비소의 흡착반응», 한국광물학회지 22(3), 한국광물학회 (2009). 