

Research Paper

알긴산 비드에 혼합된 해파리 면역 반응물질 함량에 따른 중금속 흡착효율 평가에 관한 연구

김중환* · 박혁진* · 최인호* · 김은진*** · 최이송**** · 오종민**

경희대학교 환경응용과학과*, 경희대학교 환경학 및 환경공학과**,
싸이스트 주식회사***, 경희대학교 테크노경영대학원****

A Study on the Evaluation of the Adsorption Efficiency of Heavy Metals by the Content of Jellyfish Extract at Immunity Reaction in Alginate bead

Jong Hwan Kim* · Hyeok Jin Park* · Inho Choi* ·
Eunjin Kim*** · I Song Choi**** · Jong-Min Oh**

Department of Applied Environmental Science, Kyung Hee University*
Department of Environmental Science and Engineering, Kyung Hee University**
SICST Co., Ltd***
Graduate School of Technology Management, Kyung Hee University****

요약: 산업이 발전함에 따라 생태계로 유입되는 중금속의 양이 증가하고 있다. 중금속은 분해가 어려워 생태계 내에 장기간 잔류하고 독성을 유발한다. 이러한 중금속은 수처리 시 흡착, 여과, 화학적 침전 등 물리·화학적 방법으로 제거된다. 본 연구에서는 중금속 흡착 및 제거용 킬레이트 수지로 알긴산 비드를 선정하고 이에 따른 중금속 흡착효율을 평가하기 위하여 JEI (Jellyfish extract at immunity reaction)를 혼합하였다. JEI를 혼합한 비드는 알지네이트의 특성에 따라 납(79-99%)과 구리(64-70%)에서 높은 흡착효율을 보였으며 카드뮴(25-37%)과 아연(5-6%)에서 낮은 흡착효율을 나타내었다. 중금속 흡착은 JEI의 함량에 비례하여 증가하지 않았으나 50%와 100% JEI 비드가 유의미한 증가를 나타내었다. 반응 속도식을 적용한 결과 유사 1차 반응식보다 유사 2차 반응식에 더 적합한 것으로 나타났다. 결론적으로 비드의 생산 단가나 중금속 흡착제거 효율을 비교해보면 50% JEI 비드가 중금속 흡착제거에 적합한 것으로 사료된다.

주요어: 친환경적 수질정화, 생태모방, 보름달물해파리

Abstract: As the industry develops, the amount of heavy metals flowing into the ecosystem is increasing. Heavy metals are difficult to decompose and remain in the ecosystem for a long time and

First Authors: Jong Hwan Kim, Tel: +82-31-201-2125, E-mail: jh39120852@gmail.com, ORCID: 0009-0000-3905-862X

Hyeok Jin Park, E-mail: hyeokjin.park@scist.co.kr, ORCID: 0000-0002-3649-4415

Corresponding Author: Jong-Min Oh, Tel: +82-31-201-2461, E-mail: jmoh@khu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-1104-5867

Co-Authors: Inho Choi, E-mail: 2016101262@khu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-0480-9697

Eunjin Kim, Tel: +82-31-546-8799, E-mail: eunjin.kim@scist.co.kr, ORCID: 0009-0003-7044-7393

I Song Choi, E-mail: isongchoi67@daum.net, ORCID: 0000-0001-8809-802X

Received: 15 September, 2023 Revised: 16 October, 2023. Accepted: 15 November, 2023.

cause toxicity, which is removed by physicochemical methods such as adsorption, filtration, and chemical precipitation during water treatment. In this study, Alginate bead was selected as a chelating resin for adsorbing and removing heavy metals, and the Jellyfish Extract at Immunity reaction (JEI) were mixed to evaluate the adsorption efficiency of heavy metals accordingly. beads mixed with JEI showed high adsorption efficiency in lead (79-99%) and copper (64-70%) according to the characteristics of Alginate, and low adsorption efficiency in cadmium (25-37%) and zinc (5-6%). Although heavy metal adsorption did not increase in proportion to the content of JEI, 50% and 100% JEI beads showed significant increases. As a result of applying the reaction rate equation, it was found that it was more suitable for the pseudo-secondary reaction equation than the pseudo-first reaction equation.

Keywords : Eco-friendly Water Purification, Ecological Mimicry, *Aurelia aurita*

I. 서론

도시화와 산업의 발달로 인해 대기, 수질, 토양과 같은 환경 오염문제가 증가하였다. 그중에 특히 중금속 오염은 심각한 문제가 되고 있다. 중금속은 신체의 구성 성분이나 생명활동에 미량 필요하나 생태계로 배출되면 난분해성으로 장시간 잔류하며 먹이연쇄에 따라 생물 농축되어 독성을 유발한다(Patra et al. 2007). 주로 문제가 중금속으로는 납, 수은, 비소, 카드뮴, 크롬 등의 원소들이 있으며 생물농축된 중금속은 흡입, 섭취, 피부접촉 등의 다양한 경로로 인간의 몸에 축적된다. 이렇게 축적된 중금속은 특정 표적기관에 독성을 유발하며 신경계 질환, 신장 및 간 손상, 호흡기 문제, 발육이상, 발암 등 증상을 유발한다(ATSDR 2004; Oyaro et al. 2007; Navas-Acien et al. 2007; Saikat et al. 2022). 이러한 중금속은 생활하수, 산업 폐수, 폐기물 매립지와 소각 등에서 발생하며 대부분 산업폐수나 광산활동으로 배출된다(Kadirvelu et al. 2001).

생태계로 유입된 중금속은 수처리 과정에서 흡착, 이온교환, 화학적 침전, 여과, 막 분리 등의 물리화학적 처리 기술로 대부분 처리하고 있다(Fu et al. 2011). 이 중 흡착제거는 흡착제의 작용기와 금속사이에서 일어나는 킬레이트, 배위결합, 이온교환과 같은 상호반응으로 일어나며 활성탄, 제올라이트, 벤토나이트와 같은 무기물과 키틴과 키토산, 미생물, 알긴산과 같은 천연고분자나 biomass 등이 이용되고

있다. 그중 알긴산은 해조류에서 추출된 다당류로 D-만누론산(D-mannuronic acid)과 L-글루론산(L-guluronic acid)으로 구성되어 있다(Fischer et al. 1955). D-만누론산과 L-글루론산이 블록공중합체를 이루고 있으며, 이 중 L-글루론산의 카르복실기가 이 Ca^{2+} , Ba^{2+} 등의 2가 양이온과 결합하여 egg-box 구조를 형성하기 때문에 하이드로겔을 형성하기 쉽다는 장점이 있다. 알긴산으로 제작한 킬레이트 수지는 다량의 카르복실기로 인하여 중금속 흡착이 용이하여 중금속 흡착을 위한 재료로 이용되어 왔다. 또 다른 재료인 해파리 면역반응물질(Jellyfish Extract at Immunity reaction, JEI)은 최근 기후변화, 환경오염, 연안의 구조물 구축 등의 이유로 인하여 해파리의 출몰 빈도가 잦아짐에 따라 조업을 통하여 해파리를 포획, 포획된 해파리를 이용하여 친환경적인 환경정화에 이용하고자 하여 사용되었다. 해파리는 수산업 및 발전소, 해수욕객에게 경제적 정신적 피해를 유발하여 2005년부터 해파리 연구를 진행, 2006년부터 해파리 발생 빈도, 피해 상황등을 모니터링 하고 있다(National Institute of Fisheries Science 2022). 이밖에도 EU에서 진행했던 'Go Jelly'와 같은 프로젝트를 통해 해파리를 이용한 오염물질 제거를 연구하고 있다. 본 연구에서는 생체모방기술 중 해파리 면역반응물질의 미량 오염물질 제거 능력(Ha et al. 2020)에 주목하여 이를 알긴산 비드에 혼합하여 알긴산 단일 비드와의 중금속 제거 효율을 비교해 보고자 한다.

II. 연구방법

1. 해파리 배양 및 점액물질 수집

해파리는 우리나라 연안에서 쉽게 포획이 가능한 *A. aurita*를 이용했다. 해파리는 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 염도 $32 \pm 1\text{psu}$, 광주기 16/8시간으로 유지되는 수조에서 양식하였다. 먹이는 *Artemia sp.*를 하루 한번 제공하였다. JEI는 해파리를 $19 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 150mesh 망에 넣어 물리적 마찰을 가했다. 이를 통해 해파리 표면에 면역반응을 유발, 생성된 점액물질을 수집했다. 이를 16,200g에서 3분동안 원심분리하였다. 생성된 물질을 탈이온수와 혼합하여 다시 3분간 16,200g에서 원심분리하였다. 마지막으로 생성된 물질은 3회 세척하여 염분을 제거한 후 -80°C 에서 보관하고 사용 직전에 해동하여 탈이온수를 이용하여 0.1g/mL 농도로 조정하여 초음파 분쇄기로 균일하게 분산시켰다(Ha et al. 2020).

2. 인공 조제수 제조

흡착을 위한 중금속 인공 조제수는 Kanto chemical의 Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), Cd ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), Cu ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), Zn ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) Standard solution을 이용하였다.

3. 비드 제작

비드 제작에 사용된 Sodium Alginate, Calcium Chloride 시약은 DUKSAN에서 구매하여 사용하였다. 비드는 2% (w/w) Sodium Alginate 수용액 Syringe를 이용하여 1.5% Calcium Chloride 용액에 적하, 24hr이상 교반하여 가교하여 굳힌다. JEI 비드는 알긴산 비드 제조와 같은 방법으로 제조하며 JEI를 탈이온수와 단계별로 혼합한 용액에 Sodium Alginate를 녹여 수용액을 만든다. 제작한 비드는 탈이온수로 24시간 이상 교반하여 세척한 후 탈이온수에 보관한다.

4. 중금속 흡착 실험 i

중금속 흡착 실험은 각 비드를 3g씩 달아 중금속 인공조제수 200mL와 함께 500mL 삼각 플라스크에 넣고 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, pH 3, 약 200rpm으로 교반하여 진행

하였다. 시료 채취는 매 30분마다 10mL씩 하였으며 중금속 분석은 shimadzu(社)의 AA-7000기기를 이용하여 AAS(Atomic absorption spectrometry)로 분석하였다.

5. 중금속 흡착 실험 ii

중금속 흡착 실험i과 같은 방식으로 진행하였으며 기존의 알긴산 비드와 Pb의 친화도가 높음을 고려하여 Pb의 농도를 높여 재실험을 하였다.

6. 반응속도식

중금속과 비드의 반응속도의 상관관계를 분석하기 위해 반응속도식을 적용하였다. 유사 1차 반응속도식은 흡착질의 농도 변화를 변수로 하고, 유사 2차 반응속도식은 흡착제, 흡착질 모두 변수로 고려한다. 유사 1차 반응속도식과 유사 2차 반응속도식은 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다. qt와 qe는 각각 t시간 후의 흡착량(mg/g), 평형상태의 흡착량(mg/g)이며 k1은 유사 1차반응속도상수(h^{-1}), k2는 유사 2차반응속도상수(g/mg h)이다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

III. 결과 및 고찰

1. 중금속 흡착 실험결과

중금속 흡착실험 결과는 Figure 1에 나타내었다. 흡착평형은 대부분 5시간가량에 나타났으며 흡착효율은 Zn: 4.7~6.0%, Cd: 25.2~37.1% Cu: 63.4~69.7%, Pb: 99.9%로 나타났다. 대부분의 중금속에서 알긴산 비드보다 100% JEI 비드의 중금속 흡착효율이 좋아짐을 알 수 있으며 카드뮴이 10%p 가량 증가하여 가장 큰 증가폭을 보였다. 그러나 10% JEI 비드와 20% JEI 비드에서는 오히려 흡착효율이 같거나 떨어짐을 알 수 있는데 특히 Cd (27.5% - 26.1% - 25.2%)에서 그 현상이 두드러진다. 이 밖에도 Zn (5.31% - 5.03% - 4.75%)에서도 비슷한 현상이 관찰된다. 본 실험에서 Pb는 전량 흡착제거 한 것으로 분석되는데

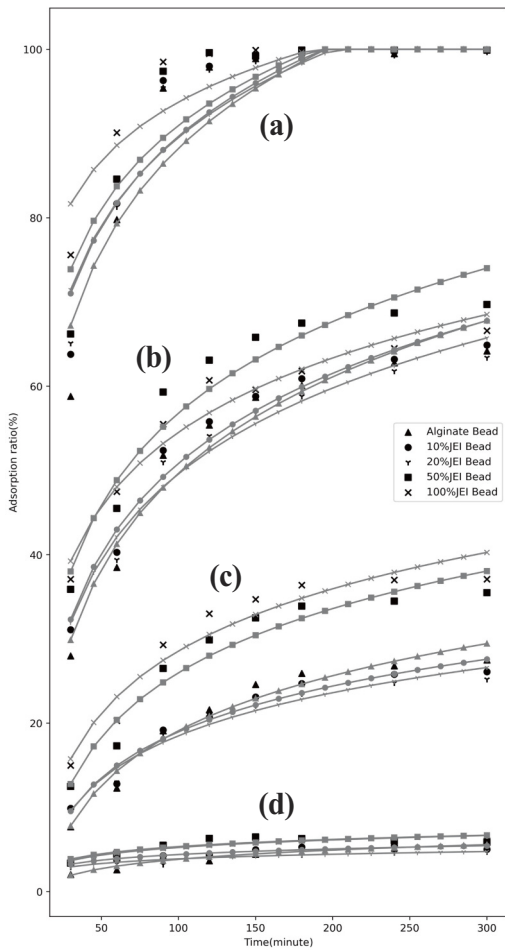


Figure 1. Adsorption Ratio of heavy metal by beads, a) Pb, b) Cu, c) Cd, d) Zn.

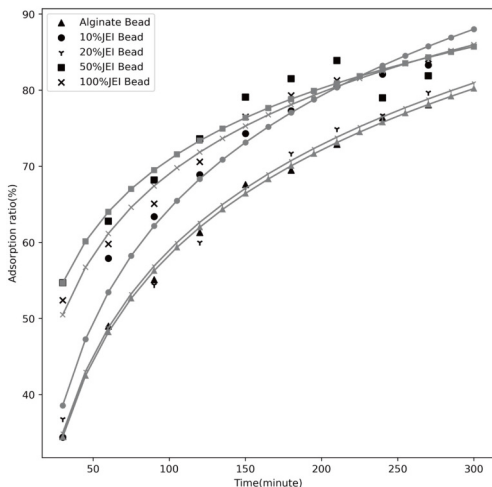


Figure 2. Adsorption Ratio of Pb by beads.

이는 알긴산으로 제작된 비드는 Pb의 흡착능이 여러 논문을 통해 증명된 바가 있다(Papageorgiou et al, 2006; An et al, 2015a; Lee et al, 2023). 그로 인해 Pb의 농도를 높여 재실험을 진행하였다(Figure 2). Pb 흡착실험 결과, 다른 비드와 같이 알긴산 비드에 비해 100% JEI 비드의 흡착효율이 좋음을 알 수 있지만 JEI의 함량의 증가에 따라 Pb에 대한 흡착효율이 비례하여 증가하지 않음을 알 수 있다.

2. 반응속도식의 적용

흡착실험에서 얻은 결과를 반응속도 식에 적용하여 얻은 파라미터 값들을 Table 1에 나타내었다. 속도식과 일치도를 나타내는 R² 값을 비교하면 유사 1차 반응속도식(0.428~0.942)보단 유사 2차 반응속도식(0.967~0.999)이 더 적합함을 알 수 있다. 따라서 비드를 이용한 중금속 흡착실험에선 흡착제와 흡착질의 농도 모두 흡착에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Table 1. Result of Kinetic sorption

Item	JEI%	Pseudo first Kinetic		Pseudo second kinetic	
		K ₁ (h ⁻¹)	R ²	K ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	R ²
Pb	0%	0.2129	0.898	0.47	0.998
	10%	0.2162	0.803	0.52	0.999
	20%	0.2183	0.923	0.44	0.995
	50%	0.1641	0.942	0.78	0.995
	100%	0.1783	0.940	0.57	0.984
Cu	0%	0.0520	0.747	2.32	0.996
	10%	0.0492	0.772	2.63	0.998
	20%	0.0473	0.794	2.72	0.998
	50%	0.0485	0.704	3.13	0.997
	100%	0.0402	0.754	3.93	0.999
Cd	0%	0.0110	0.786	5.39	0.967
	10%	0.0093	0.805	9.11	0.986
	20%	0.0086	0.794	10.50	0.991
	50%	0.0126	0.748	6.73	0.979
	100%	0.0121	0.716	8.92	0.985
Zn	0%	0.0016	0.773	181.04	0.985
	10%	0.0009	0.736	181.04	0.985
	20%	0.0008	0.773	181.04	0.985
	50%	0.0001	0.428	181.04	0.985
	100%	0.0011	0.539	181.04	0.985

IV. 결론 및 요약

본 연구에서는 중금속 흡착에 이용되는 알긴산 비드에 JEI를 섞어 중금속 흡착효율의 변화를 분석하였다. 알긴산 단일 비드와 100% JEI 비드를 비교해보면 알긴산 단일 비드에 비해 더 높은 중금속 흡착 효율을 보여 본 연구의 목적을 충족시킨다고 볼 수 있다. 또한 Table 1에 따르면 유사 일차 반응속도식보다 유사 이차반응속도식의 R^2 이 더 높아 비드와 중금속 흡착은 유사 이차 반응속도식에 적합하다고 할 수 있으며, 유사 또한 원소별 흡착 효율을 평가해보면 Pb에서는 50% > 100% > 10%, Cu는 100% > 50% > 20%, Cd : 20% > 100% > 10%, Zn은 모두 비슷한 값으로 나왔다. 이를 통해 실제로 제거 효율은 종합적으로 보았을때 100%가 높아 효율이 좋다고 생각 될 수 있으나, 현재 재료의 생산단가나 생산량을 고려해보면 Sodium Alginate의 양은 충분하다는 가정하에 같은 JEI로 20% JEI 비드가 100% JEI 비드보다 5배가량 더 많은 양을 생산 가능하기 때문에 실질적인 효율을 고려하면 20% JEI 비드가 효율이 더 좋다고 판단할 수 있다.

References

- An BR, Lee H, Lee SJ, Lee S-H, Choi J-W. 2015. Determining the Selectivity of Divalent Metal Cations for the Carboxyl Group of Alginate Hydrogel Beads during Competitive Sorption. *Journal of Hazardous Materials* 298: 11-18. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.05.005>.
- An BR, Son HJ, Chung JS, Choi JW, Lee SH, Hong SW. 2013. Calcium and Hydrogen Effects during Sorption of Copper onto an Alginate-Based Ion Exchanger: Batch and Fixed-Bed Column Studies. *Chemical Engineering Journal* 232: 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.07.079>.
- Fischer FG, Helmut D. 1955. Die Polyuronsäuren Der Braunalgen (Kohlenhydrate Der Algen I). *Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie* 302, no. Jahresband (1955): 186-203. <https://doi.org/10.1515/bchm.2.1955.302.1-2.186>.
- Fu F, Qi W. 2011. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. *Journal of Environmental Management* 92(3): 407-418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
- Ibanez JP, Yoshiaki U. 2002. Potential of Protonated Alginate Beads for Heavy Metals Uptake. *Hydrometallurgy* 64(2): 89-99. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(02\)00012-9](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(02)00012-9).
- Kadirvelu K. 2001. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewaters by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from an Agricultural Solid Waste. *Bioresource Technology* 76(1): 63-65. [https://doi.org/10.1016/s0960-8524\(00\)00072-9](https://doi.org/10.1016/s0960-8524(00)00072-9).
- Kim BS, Kang SW. 2021. Characteristics of Cesium Adsorption by Alginate Bead Adsorbent with Layer-by-Layer Synthesis of Prussian Blue. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 43(12): 731-38. <https://doi.org/10.4491/ksee.2021.43.12.731>.
- Lee SJ, Han IS. 2023. A Study on the Removal of Heavy Metals in Groundwater by Alginate-Cellulose Beads. *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater* 37(2): 89-95. <https://doi.org/10.11001/jksww.2023.37.2.89>.
- Mitra S, Arka JC, Abu MT, Talha BE, Firzan N, Ameer K, Abubakr MI. 2022. Impact of Heavy Metals on the Environment and Human Health: Novel Therapeutic Insights to Counter the Toxicity. *Journal of King Saud University - Science* 34(3): 101865. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>.
- Nathan O, Juddy O, Murago E, Gitonga E. 2007.

- The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. *Journal of Food, Agriculture and Environment* 5.
- Navas-Acien A, Eliseo G, Ellen KS, Stephen JR. 2007. Lead Exposure and Cardiovascular Disease-a Systematic Review. *Environmental Health Perspectives* 115(3): 472-82. <https://doi.org/10.1289/ehp.9785>.
- Papageorgiou SK, Fotios KK, Evangelos PK, John WN, Herve LD, Nick KK. 2006. Heavy Metal Sorption by Calcium Alginate Beads from *Laminaria Digitata*. *Journal of Hazardous Materials* 137(3): 1765-72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>.
- Patra RC, Swarup D, Ram N, Puneet K, Nandi D, Pallav S, Roy S, Ali SL. 2007. Tail Hair as an Indicator of Environmental Exposure of Cows to Lead and Cadmium in Different Industrial Areas. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 66(1): 127-31. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2006.01.005>.
- Toxicological Profile for Copper. 2004. Atlanta, GA: U.S. Dept. of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.