

수용액중 납이온 제거를 위한 활성슬러지의 이용가능성에 관한 연구

김동석 · 서정호*
대구효성가톨릭대학교 환경과학과 · 울산전문대학 공업화학과
(1998년 6월 28일 접수)

A Study on the Availability of Activated Sludge for the Pb²⁺ Removal in Aqueous Solution

Dong-Seog Kim and Jung-Ho Suh*
Dept. of Environ. Sci., Catholic University of Taegu-Hyosung, Kyungbuk 712-702
'Dept. of Industrial Chemistry, Ulsan Junior College, Ulsan 680-749, Korea
(Manuscript received 28 June 1998)

Pb²⁺ removal capacity and initial Pb²⁺ removal rate were compared between non-biomaterials (granular activated carbon, powdered activated carbon, ion exchange resin, zeolite) and biomaterials (activated sludge, *Aureobasidium pullulans*, *Saccharomyces cerevisiae*). The Pb²⁺ removal capacity of biomaterials were greater than that of non-biomaterials, generally. The Pb²⁺ removal capacities of non-biomaterials and biomaterials were shown on the order of ion exchange resin > zeolite > granular activated carbon > powdered activated carbon and *A. pullulans* > *S. cerevisiae* > activated sludge, respectively. In the initial Pb²⁺ removal rate, the non-biomaterials showed powdered activated carbon > granular activated carbon > zeolite > ion exchange resin and the biomaterials showed *A. pullulans* > activated sludge > *S. cerevisiae*. Comparing the Pb²⁺ removal capacity and initial Pb²⁺ removal rate of activated sludge with those of other non-biomaterials and biomaterials, activated sludge may have an availability on the removal of heavy metal ions by the economical and practical aspects.

1. 서 론

중금속들은 독성이 강하고 저항성이 강한 물질으로서 여러 분야에서 배출되어 다양한 형태로 존재한다. 주석, 셀레니움, 알루미늄, 폴리브데늄, 코발트, 망간 등도 가끔 중금속으로 분류되기도 하나, 대체적으로 납, 아연, 크롬, 카드뮴, 니켈, 철, 납, 수은 및 은 등이 중금속으로 인식되고 있다 (Lanouette, 1977). 이를 중금속들은 전기도금, 석유정제, 무두질, 목재보존, 화학산업 및 사진 처리공정 등에서 많이 배출되는 것으로 알려져 있다. 또한, 철강산업, 주물공장, 섬유공장을 비롯한 화학비료공장에서도 중금속에 의한 환경오염의 일부분을 담당하고 있다.

출생장애, 암 및 수많은 만성적인 질병들이 중금속과 연계되어 있어 중금속들이 인체의 건강에 미치는 영향은 치명적이다 (Weis와 Weis, 1991). 일본 미나마타현에서 발생한 수은증독이 그 좋은 예라 할 수 있다. 또한, 중금속들은 생물학적 폐수처리공정에도 심각한 악영향을 미친다. 생물학적 처리공정이 중금속에 대하여 어느 정도까지는 저항하거나 제거기능을 수행할 수 있으나, 과다한 양의 중금속은 미생물의 활성도에 치명적인 영향을 미쳐 결국 폐수처리장의 부적절한 운전이나 가동 중지를 초래할 수도 있다.

그러므로 이러한 중금속들을 적절하게 처리하기 위한 다양한 방법들이 연구되었는데, 그 중 대표적인 방법들은 응집과 착화를 통한 침전, 이온교환, 흡착, 막공정 등이 있다. 이들 방법들 중 침전공정은 중금속 처리에 있어 가장 많이 이용되고 있으나, 중금속 침전을 위해 연속적으로 투입되는 화학약품비에 대한 경제적인 부담, 화학약품에 의한 2차 오염 및 과도하게 발생된 슬러지의 처리 등이 큰 문제가 되고 있으며, 중금속 함유량이 낮은 경우에는 처리효율이 급격하게 감소한다는 문제점을 안고 있다. 또한 막공정은 화학적 처리나 전기를 이용한 공정과 병행하여 실시되어 중금속 제거효율을 99% 이상 유지시킬 수 있고 중금속을 선택적으로 분리할 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 막 공정의 적절한 운전을 위해서는 중금속 농도가 충분히 낮아야 하고 고농도의 중금속을 처리하기 위해서는 높은 에너지가 요구되며 공정의 운전비용이 증가될 뿐만 아니라 막의 제거효율도 감소되는 단점을 안고 있다. 이온교환방법은 수중에서 이온의 형태로 존재하는 중금속의 경우에는 대부분의 중금속에 있어 효과적이기는 하나, 화학약품에 의한 산화와 열이나 삼투압의 충격에 약하고 침전물을 의한 관석이 문제가 될 수 있다.

따라서 재래식 중금속 처리공정의 여러 문제점을

해결하고, 다른 공정들에 비해 경제적인 방법인 미생물을 이용한 중금속 처리공정(biosorption/bioaccumulation)이 대안으로 제시되고 있다. Volesky(1990)는 유입폐수중 중금속 농도의 의존성, 유출수 수질, pH에 대한 적응성, 선택도, 효율, 다기능성, 유기물에 대한 내성 등의 항목을 기준으로 하여 재래식 중금속 처리공정과 미생물을 이용한 중금속 처리공정을 비교한 결과, 미생물을 이용한 방법은 침전법이나 막분리법에 비해 유입폐수중 함유된 중금속 농도에 대해 의존적이고 유출수의 수질이 이온교환법에 비해 다소 떨어지지만, 다른 항목에 있어서는 재래식 처리방법에 비해 월등히 우수한 것으로 나타나 다른 중금속 처리방법을 대체할 수 있을 것으로 판단하였다. 또한, Kuyucak(1990)은 비용면에서도 미생물을 이용한 중금속 처리공정에 사용되는 미생물의 비용이 다른 흡착제에 비해 저렴하다고 발표한 바 있다. 그러나 이러한 결과들에 대한 정량적인 발표는 아직 이루어지지 않고 있다.

국내외적으로 미생물을 이용한 중금속 제거에 많은 관심을 가지고 있으나, 이러한 연구의 대부분은 박테리아(Sag et al., 1995), 조류(Wehrheim과 Wettern, 1994), 균류(Blackwell et al., 1995; Gadd, 1983) 등의 순수한 미생물을 이용하여 중금속 제거에 대한 응용 가능성, 중금속 제거 메카니즘의 규명 및 중금속 제거 효율을 증진시킬 수 있는 균주의 개발 등에 한정되어 있는 실정이고, 최근 들어 국내에서도 연속적인 중금속 처리를 위해 세포 고정화 기법을 도입하고 있다(Park et al., 1997). 그러나 특정 중금속을 제거할 수 있는 균주의 개발은 유가금속의 경우에는 상당한 효과가 있을 수 있으나, 비유가금속을 처리하기 위한 균주의 개발과 생산은 상당히 경제성이 떨어질 것으로 판단된다. 그러므로 발효공정이나 여러 생물공정분야에서 배출되거나 폐기되는 미생물 또는 폐 바이오매스를 그대로 이용하는 것이 경제적인 측면에서 보다 효과적일 것이다. 그러나, 중금속을 함유하고 있는 특정 산업폐수나 광산폐수의 배출이 각 단위 사업장에서 이루어지고 있다는 사실을 볼 때, 발효공정이나 생물공정의 폐 미생물 또는 바이오매스를 운반하여 중금속을 처리하는 것도 여러 가지 문제점을 안고 있을 뿐만 아니라, 이러한 폐수내에서는 중금속을 비롯한 여러 유기물과 무기물 등의 다양한 오염원이 존재하므로 여러 오염원에 따른 중금속 제거효율의 변화 및 제반 운전상의 문제점 등에 의해 순수 미생물을 이용한 중금속 제거 또한 지금 당장은 현실적인 대안이 되지 못하고 있는 것으로 판단된다(김동석 외, 1998).

그러므로 본 연구에서는 우리나라의 생물학적 폐수처리 공정의 약 80% 이상을 차지하고 있는 활성슬러지 공정을 중금속 처리에 직접적으로 응용하기 위한 연구의 일환으로서, 활성슬러지의 납이온 제거능력 및 초기 납이온 제거속도를 다른 순수 미생물들, 무기 흡착제(활성탄, 제올라이트) 및 이온교환수지와 비교해 볼으로써, 중금속 처리에 대한 활성슬러지의 이용가능성을 정량적으로 고찰하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험에서는 비생물재료(입상활성탄, 분말활성탄, 이온교환수지, 제올라이트)와 생물재료(활성슬러지, *Aureobasidium pullulans*, *Saccharomyces cerevisiae*)를 사용하였다. 활성슬러지는 K시 수질환경사업소에서 배출되는 2차 반송슬러지가 이용되었으며, 순수 미생물으로는 알코올 발효공정에서 가장 많이 이용되는 *Saccharomyces cerevisiae* KCTC 1199와 제당공정에서 사용되는 *Aureobasidium pullulans* KFCC 10245가 이용되었다. *S. cerevisiae*는 배양상의 장점과 이용가능성 및 뛰어난 중금속 흡착능 등으로 생물 흡착제로서 가장 많이 연구되고 있으며(Engl과 Kunz, 1995; Suh et al., 1998a), *A. pullulans*는 중금속에 대한 내성이 탁월한 것으로 보고된 바 있다(Smith, 1977; Gadd와 Griffiths, 1980). 비생물재료로는 입상활성탄, 분말활성탄, 이온교환수지 및 제올라이트를 사용하였다. 활성탄은 정수과정에서 사용되는 것으로 입상활성탄은 0.3~0.5 mm의 목탄 활성탄을 사용하였고, 이온 교환수지는 -HSO₃⁻기를 가진 양이온 교환수지를, 제올라이트는 분말상으로 입자 직경이 10 μm보다 작은 것을 사용하였다.

2차 반송슬러지는 실험에 사용하기 전에 40 mesh의 체를 사용하여 슬러지에 존재하는 여러 혼합물들을 제거하였으며, 슬러지 내 존재하는 유기물질 및 기타 중금속 제거실험에 영향을 미칠 수 있는 오염물질들을 제거하기 위하여 원심분리(3,000 × g)시킨 후 초순수 중류수로 세척하는 과정을 3회 반복하였다.

순수 미생물중 *S. cerevisiae*의 배양을 위해 100 glucose, 8.5 yeast extract, 1.32 NH₄Cl, 0.11 MgSO₄, 0.06 CaCl₂ (g/l)의 배지조성으로 100 ml의 배지를 제조하여 300 ml의 삼각플라스틱에서 사용하였으며, 30°C의 진탕배양기에서 72 시간 배양하였다. *A. pullulans*는 200 sucrose, 20 yeast extract, 5 K₂HPO₄, 2 MgSO₄ · 7H₂O, 15 NaNO₃ (g/l)의 배지조건에서 *S. cerevisiae*와 같은 방법으로 배양하였다. 미생물을 회수하기 위하여 20분간 원심분리(3,000 × g)시킨 후, 상동액은 버리고 pellet은 같은 양의 초순수 중류수로 재현탁시켜 다시 원심분리시키는 과정을 3회 반복하였다. 회수된 미생물은 초순수 중류수에 재현탁시켜 중금속 제거실험에 사용되기 전까지 4°C에서 냉장보관하였다.

비생물재료들은 간단히 초순수 중류수를 이용하여 1회 이상 세척한 후 건조하여 사용하였다.

실험에 사용된 중금속으로는 다른 중금속에 비해 미생물에 의해 제거가 잘 되고, 외부 환경에 방출될 경우 생태계에 미치는 악영향이 큰 것으로 알려져 있는 납이 사용되었다. 사용된 시약은 Pb(NO₃)₂으로서 2 M의 모액을 만들어 필요에 따라 일정한 농도로 회석하여 사용하였다.

2.2 건조무게

실험에 사용된 생물재료들과 비생물재료들의 건조무게 측정은 납이온 제거실험이 행하여지기 전에 이루어

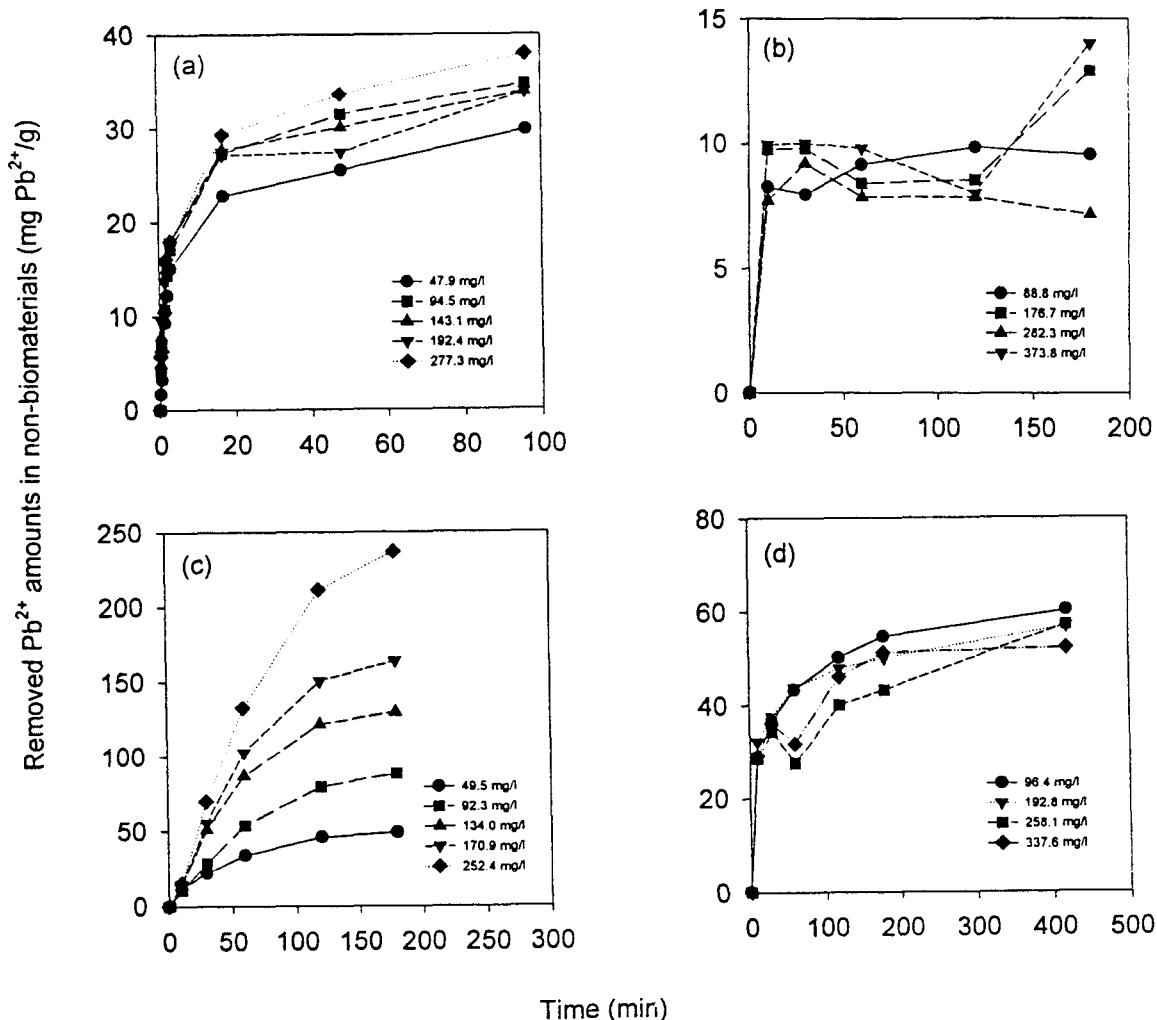


Fig. 1. Typical time course of Pb^{2+} removal by non-biomaterials ((a)granular activated carbon, (b)powdered activated carbon, (c)ion exchange resin, (d)zeolite) under various initial Pb^{2+} concentration: initial non-biomaterial concentration (g/l) of (a) 1.0; (b) 2.0; (c) 1.0; (d) 1.0.

졌으며, 이들 중 액상재료들(생물재료)은 10 ml를 채취하여 유리섬유 여과지(GF/C 47mm) 또는 막여과지(pore size: 0.45 μm)를 이용하여 여과한 다음, 105°C에서 2시간 건조시킨 후 무게를 측정하였으며, 고상재료들(비생물재료)은 세척후 완전히 건조된 상태에서 무게를 측정하였다.

2.3 납이온 제거실험

모든 납이온 제거실험은 30°C의 진탕배양기 안에서 회분식으로 이루어졌으며, pH는 임의로 조절하지는 않았다. 다만, 모든 실험의 pH 범위는 수중에서 존재하는 납이온의 형태가 Pb^{2+} 로 존재하고, 납이온의 침전이 발생되지 않는 pH 5이하로 유지되었다. 생물재료를 사용한 경우와 비생물재료를 사용한 경우의 실험방법은 동일하게 하였다. 생물질재료인 경우 혼탁액(50 ml)과 실험에서 원하는 농도의 2배가 되도록 준비한 납이온 용

액(50 ml)을 300 ml 삼각 플라스크에서 1:1로 섞은 후, 30°C의 진탕배양기에서 150 rpm으로 교반하였다. 일정한 시간 간격으로 1.8 ml의 시료를 채취하여 10분동안 원심분리(10,000 x g)한 후 상동수만을 회석하여 원자흡광광도법(Perkin Elmer 3300)을 이용하여 납이온 농도를 측정하였다. 측정된 상동액 중의 잔류 납이온 농도와 초기 납이온 농도의 차이를 실험재료의 건조무게로 나누어 단위 건조무게당 제거된 납이온의 양을 계산하였으며, 시간에 따른 잔류 납이온 농도의 변화가 $\pm 1\%$ 이내인 경우를 평형농도로 간주하였다.

이 때 시료를 원심분리시킨 후 상동액만을 사용한 경우나 막여과지를 사용하여 여과한 경우의 결과는 $\pm 1\%$ 이내로 나타나 큰 차이가 없었으며, 상동액을 질산으로 처리한 경우나 그렇지 않은 결과에서도 큰 차이점을 찾을 수 없었다.

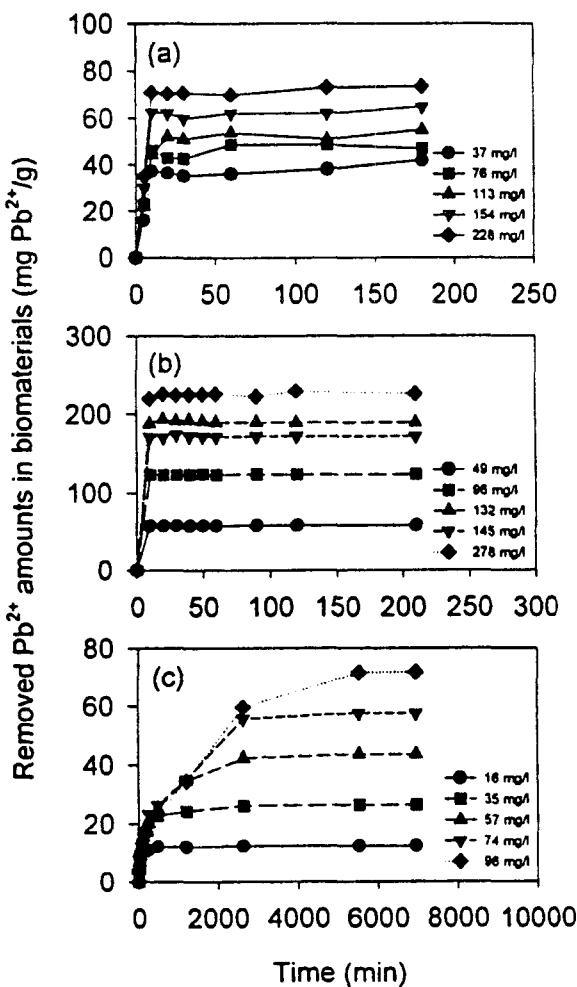


Fig. 2. Typical time course of Pb^{2+} removal by biomaterials ((a)activated sludge, (b)*A. pullulans*, (c)*S. cerevisiae*) under various initial Pb^{2+} concentration: initial biomaterial concentration (g/l) of (a) 1.0; (b) 0.8; (c) 0.8.

2.4 초기 납이온 제거속도 실험

초기 납이온 제거속도 실험은 초기 납이온 농도를 바꾸어 가며 일정시간 동안에 각 초기 납이온 농도에서 제거된 양을 구하여 초기속도법(Fogler, 1992)으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초기 납이온 농도의 영향

초기 납이온 농도가 비생물재료들(Fig. 1)과 생물재료들(Fig. 2)에 의한 납이온의 제거에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 30°C의 온도와 비생물재료 및 생물재료의 농도를 일정하게 유지한 상태에서 초기 납이온 농도를 변화시키면서 납이온 제거량의 변화를 관찰하였다. 초기 납이온 농도를 증가시킴에 따라 비생물재료의 전조

무게당 납이온 제거량은 대체적으로 증가하는 것으로 나타났으며, 납이온 제거량은 이온교환수지>제올라이트>입상활성탄>분말활성탄의 순서로 나타났다(Fig. 1).

입상활성탄의 경우 초기 납이온 농도를 47.9 mg/l에서 277.3 mg/l로 증가시킴에 따라 평형상태에서의 납이온 제거량은 30 mg Pb^{2+}/g 에서 38 mg Pb^{2+}/g 으로 비교적 일정하게 변화하였다. 이에 비해 분말활성탄은 초기 납이온 농도의 변화에 따라 납이온 제거량은 증가하는 경향을 보였으나, 농도에 따라 상당한 불일치를 나타내었으며, 평형에 도달하는 시간이 매우 짧게 소요되는 특징이 있었다. 또한 입상활성탄과 분말활성탄의 결과를 비교해 볼 때, 입상활성탄이 분말활성탄에 비해 단위 전조무게당 제거되는 납이온의 양이 약 3배 정도 높게 나타났으나, 평형에 도달되는 시간은 훨씬 길게 나타났다. 이는 입상활성탄은 입자상으로 형성되어 있으므로 분말활성탄에 비해 비표면적이 커서 납이온 제거량은 크게 나타났으나, 세공확산저항으로 인하여 평형에 도달하는 시간이 분말활성탄에 비해 많이 요구된 것으로 생각할 수 있었다.

이온교환수지의 경우에는 다른 비생물재료와는 달리 납이온 농도를 49.5 mg/l에서 252.4 mg/l로 증가시킴에 따라 평형상태에서의 납이온 제거량의 변화는 48 mg Pb^{2+}/g 에서 237 mg Pb^{2+}/g 으로 나타나, 초기 납이온 농도를 5배 정도 증가시킴에 따라 납이온 제거량도 5배 정도 증가하였다. 이는 다른 비생물재료에 의한 경향을 볼 때 매우 큰 것으로, 본 실험의 pH 범위에서 수용액상 납의 대부분이 Pb^{2+} 의 형태로 존재하여 이온교환의 영향이 매우 크게 나타났기 때문인 것으로 판단되었다. 또한, 초기 납이온 농도의 변화에 따른 납이온 제거량의 변화도 각 초기 납이온 농도에 따른 차이를 나타내었다. 납이온의 제거에 있어 평형에 도달하는 시점을 볼 때, 다른 비생물재료의 경우에서는 초기 납이온 농도의 변화에 관계없이 거의 일정하게 나타났으나, 이온교환수지의 경우에는 초기 납이온 농도를 증가시킴에 따라 평형에 도달하는 시간도 길게 소요되는 것을 알 수 있었다. 이에 따라 이온교환수지에서의 납이온 제거량 및 평형도달시간은 초기 납이온 농도에 비례함을 알 수 있었다.

제올라이트는 초기 납이온 농도의 변화에 따른 납이온 제거량의 변화가 비교적 적었고, 납이온 제거량에 있어 이온교환수지보다는 작았으나 활성탄에 비해서는 비교적 높게 나타났으며, 평형에 도달하는 시간이 특히 길게 소요되는 특징을 보였다.

생물재료에 있어 초기 납이온 농도를 증가시킴에 따라 납이온 제거량이 증가되는 것은 비생물재료의 경우와 유사하였다(Fig. 2). 먼저, 납이온 제거량의 변화를 볼 때, 활성슬러지의 경우 초기 납이온 농도를 37 mg/l에서 228 mg/l로 약 6배정도 증가시킴에 따라 납이온 제거량은 42 mg Pb^{2+}/g 에서 74 mg Pb^{2+}/g 로 증가하여 약 1.8배의 증가에 그쳤다. 그러나 *A. pullulans*와 *S. cerevisiae*는 각각 49 mg/l에서 278 mg/l와 16 mg/l에서 96 mg/l의 약 5.7배와 6배 정도의 초기 납이온 농도를 증가시킴에 따라 53 mg Pb^{2+}/g 에서 300 mg Pb^{2+}/g

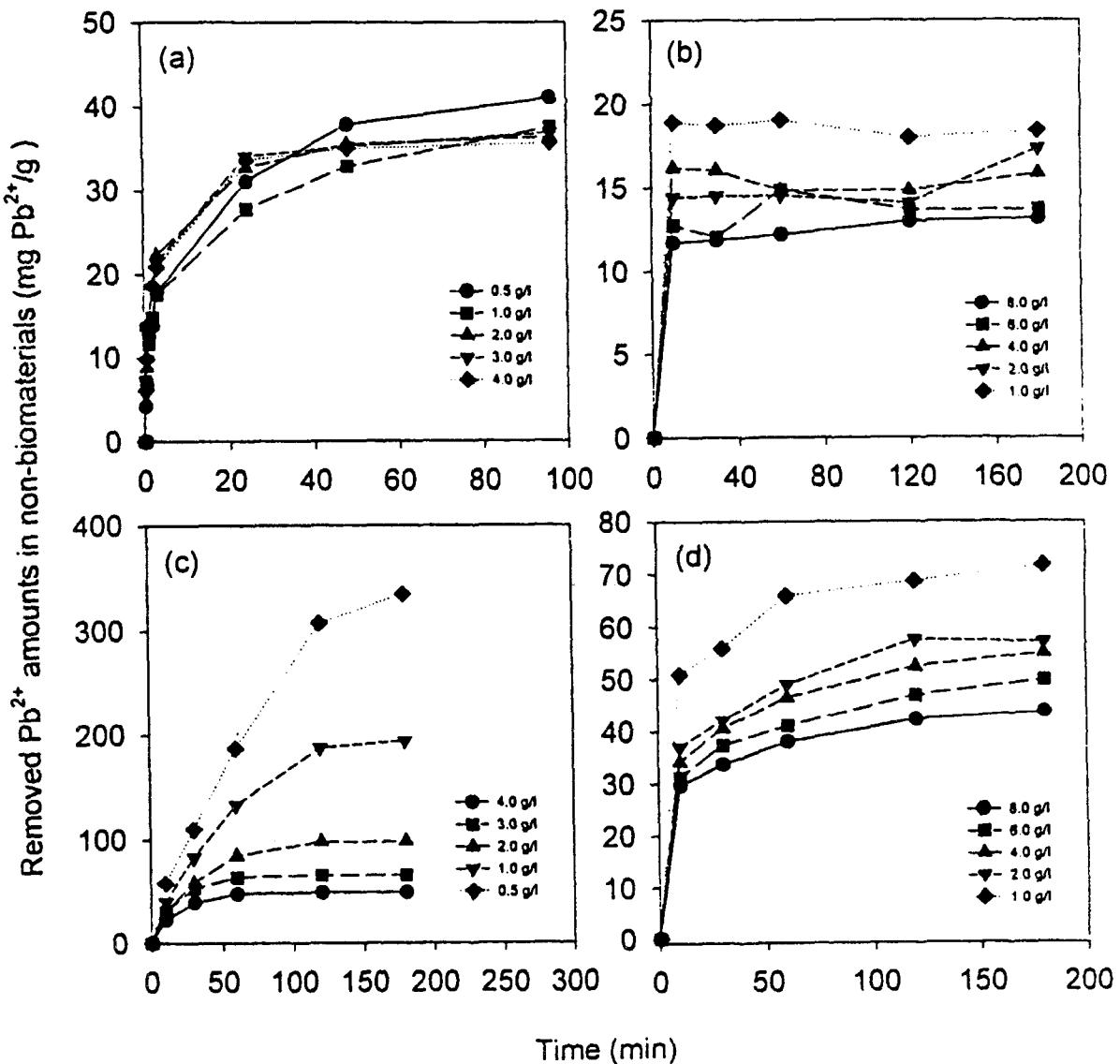


Fig. 3. Typical time course of Pb^{2+} removal by non-biomaterials ((a)granular activated carbon, (b)powdered activated carbon, (c)ion exchange resin, (d)zeolite) under various initial non-biomaterial concentration: initial Pb^{2+} concentration (mg/l) of (a) 191; (b) 180; (c) 191; (d) 194.

g와 12 Pb^{2+}/g 에서 72 $\text{mgPb}^{2+}/\text{g}$ 로 약 5.7배와 6배 정도의 납이온 제거량의 증가를 나타내었다. 이에 따라 본 실험 범위 내에서 순수미생물인 *A. pullulans*와 *S. cerevisiae*는 초기 납이온 농도를 증가시킴에 따라 증가시킨 납이온 양만큼 제거가 발생한다는 흥미로운 사실을 알 수 있었으며, 활성슬러지는 순수미생물들에 비해 납이온 제거능력이 다소 떨어진다는 것을 알 수 있었다. 그러나 납이온 제거특성을 볼 때, 활성슬러지와 *A. pullulans*는 초기 납이온 농도의 변화에 관계없이 평형에 도달하는 시간은 일정하게 나타났으며 평형 도달시간도 아주 짧게 소요되었다. 이에 비해 *S. cerevisiae*는 초기 납이온의 증가에 따라 평형에 도달하는 시간은 길게 소

요되었으며, 평형에 도달하는 시간도 활성슬러지와 *A. pullulans*의 결과와 비교해 볼 때 매우 길게 소요되었다. 이러한 차이는 미생물에 의한 납이온 제거 메카니즘의 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있는 데, *S. cerevisiae*의 경우에서는 납이온이 매우 짧은 시간내에 미생물 표면에서 납이온이 흡착된 후 세포내부로 침투되는 데 비교적 긴 시간이 소요되는 데 비해, *A. pullulans*의 경우 세포외부에 존재하는 세포외 고분자 물질(EPS)에 의해 납이온이 빠르게 흡착되어 세포내부로의 납이온 침투는 발생하지 않기 때문이다 (Suh 등, 1998b). 그러므로 납이온이 제거되는 양상을 볼 때, 활성슬러지의 경우에는 *A. pullulans*와 유사한 특징을 나타내는 것으

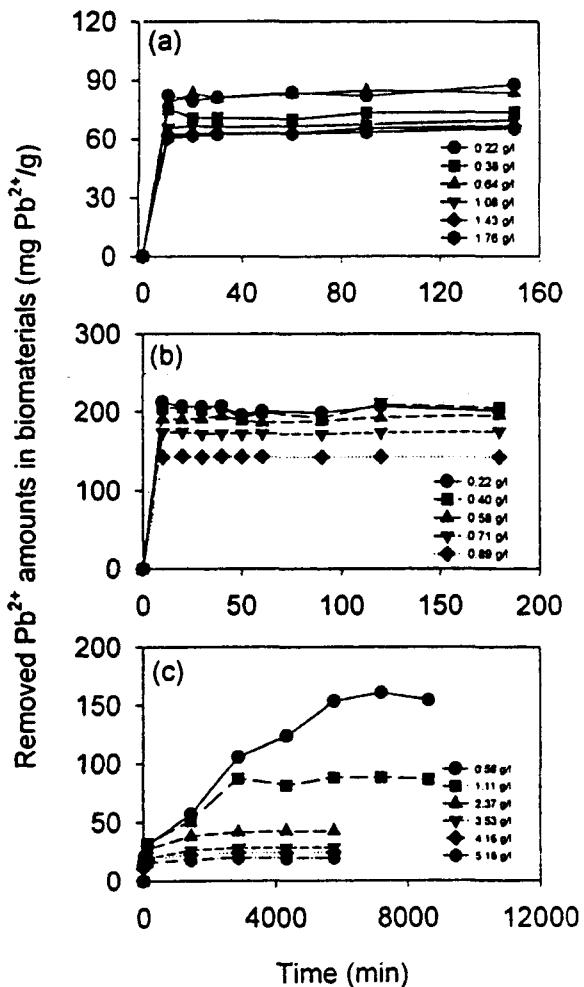


Fig. 4. Typical time course of Pb^{2+} removal by biomaterials ((a)activated sludge, (b)*A. pullulans*, (c)*S. cerevisiae*) under various initial biomaterial concentration: initial Pb^{2+} concentration (mg/l) of (a) 104; (b) 100; (c) 100.

로 보아 세포내의 납이온 침투는 거의 없는 것으로 생각해 볼 수 있으나, 활성슬러지는 미생물만으로 구성되어 있는 것이 아니라, 여러 미생물이 분비하는 세포외 고분자물질 및 플록에 의해 복잡하게 구성되어 있으므로 *A. pullulans*와 같은 납이온 제거특성을 나타낸다고 단정하기는 곤란할 것으로 생각된다.

비생물재료들(Fig. 1)과 생물재료들(Fig. 2)에 의한 납이온 제거량을 비교해 볼 때, 절대적인 양의 비교는 곤란하나 납이온이 제거되는 양상을 보면, 활성슬러지와 *A. pullulans*는 비생물재료중 분말활성탄의 납이온 제거특성과 유사하였고, *S. cerevisiae*는 이온교환수지의 특성과 유사하였다. *S. cerevisiae*에서는 납이온 제거기작에 있어 이온교환작용도 중요한 일부분을 차지하고 있으나, *A. pullulans*에서는 이온교환이 거의 일어나지

않는 것으로 보고되고 있다(서, 1997).

3.2 초기 비생물재료 및 생물재료 농도의 영향

30°C에서 초기 납이온의 농도를 일정하게 유지한 상태에서, 초기 비생물재료(Fig. 3) 및 생물재료(Fig. 4)의 농도를 변화시키면서 납이온 제거량의 변화를 관찰하였다. 전체적으로 납이온 제거 특성은 초기 납이온을 변화시킨 경우와 유사하게 나타났다. 초기 비생물재료 및 생물재료의 농도를 증가시킴에 따라 납이온의 제거효율은 증가하였으나, 재료의 모든 납이온 제거능이 납이온 제거에 관여하지 못한 상태에서 평형에 도달하기 때문에 단위 비생물재료 및 생물재료의 전조무게당 제거되는 납이온 제거량은 감소하는 것으로 나타났다. Itoh 등 (1975)은 미생물 농도가 높을 때에는 미생물들간의 정전기적 상호인력이 중요한 인자로 작용하므로 미생물들간의 거리가 클수록 더 많은 양이온들이 흡착·제거될 수 있다고 설명하였다.

3.3 흡착동온식

앞에서 제시된 여러 실험결과들을 정리하여 평형상태에서의 납이온 농도와 단위 비생물재료 및 생물재료의 전조무게당 납이온 제거량을 나타내었으며, 또한 이를 Langmuir와 Freundlich 등온식에 적용시켜 보았다 (Fig. 5, 6). 평형 납이온의 농도가 증가할수록 평형상태에서의 전조무게당 납이온 제거량은 증가하였으나, 높은 평형 납이온 농도에서는 그 변화가 작게 나타났다. 이 때 높은 평형 납이온 농도는 초기 비생물재료 및 생물재료의 농도에 비해 초기 납이온 농도가 과도하게 크거나, 초기 납이온 농도에 비해 비생물재료 및 생물재료의 농도가 과도하게 작을 때 나타난다. 이 결과를 2가지 등온식에 적용시켜 고찰한 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

비생물재료들 중 입상활성탄, 분말활성탄 및 제올라이트는 Langmuir 등온식에 매우 적합하게 나타났으나, 이온교환수지는 Langmuir 또는 Freundlich 등온식 중 어느 모델에 더 적합한지 판단하기가 곤란하였다. 생물재료들 중에서는 *S. cerevisiae*만이 Langmuir 등온식에 적합하였으며, 활성슬러지와 *A. pullulans*는 Langmuir 등온식보다는 Freundlich 등온식을 더 잘 따른다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 명확히 판명하기는 어려우나, 비생물재료로는 입상활성탄, 분말활성탄, 제올라이트, 생물재료로는 *S. cerevisiae*가 비슷한 납이온 제거특성을 가진다는 것을 알 수 있었고, 또 이온교환수지, 활성슬러지 및 *A. pullulans*는 비슷한 납이온 제거특성을 가지고 있는 것으로 생각할 수 있었다.

납이온 제거능을 비생물재료와 생물재료에 대해 전체적으로 비교해 볼 때, 이온교환수지를 제외하고는 생물재료들의 납이온 제거능이 비생물재료들보다 월등히 높게 나타남으로써, 미생물의 종금속 이온제거에 대한 이용가능성을 알 수 있었다. 비생물재료에 있어 납이온 제거능은 이온교환수지>제올라이트>입상활성탄>분말활성탄의 순서로 나타났으며, 생물재료에 있어서는 *A. pullulans*>*S. cerevisiae*>활성슬러지의 순서이었다. 특히, q_{10} 값에 있어 *A. pullulans*는 *S. cerevisiae*나 활성

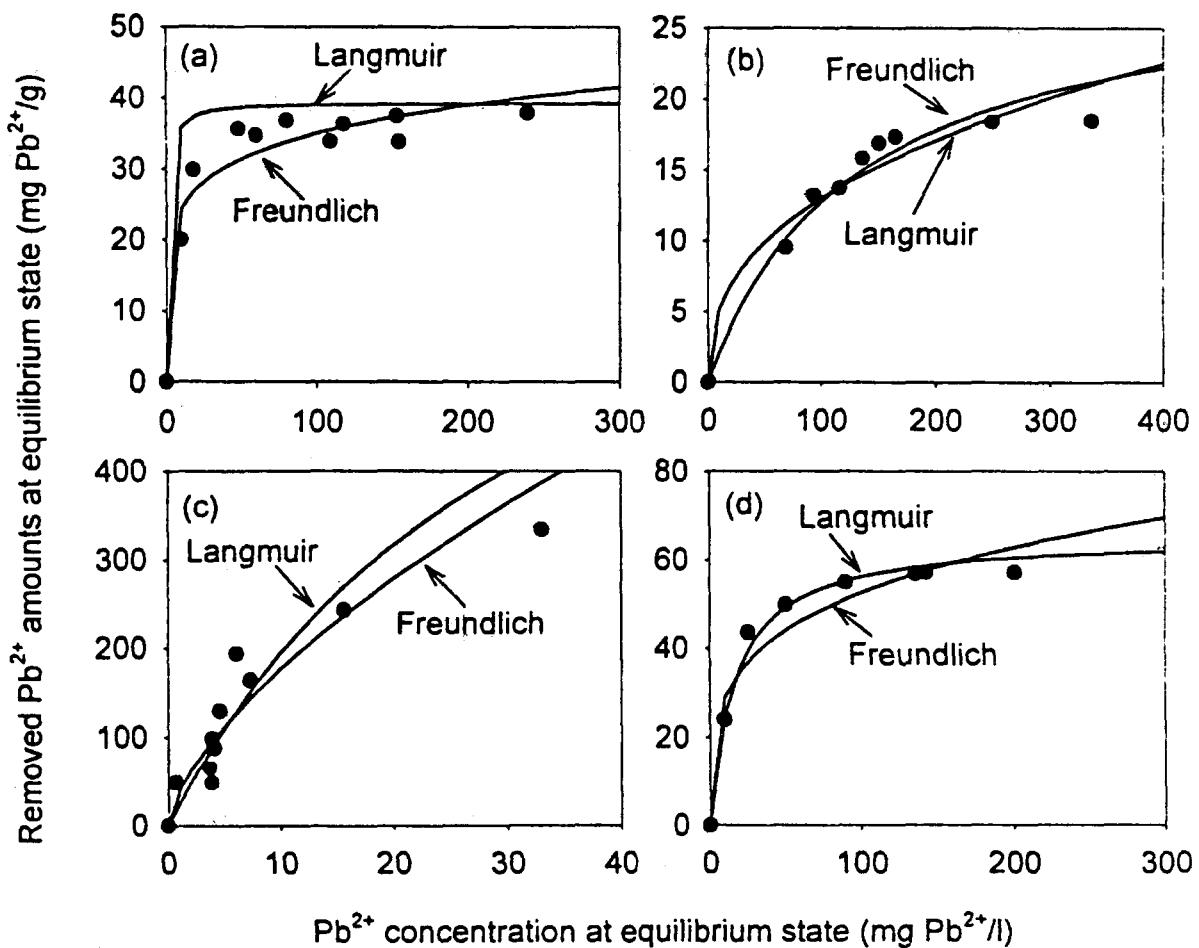


Fig. 5. Equilibrium isotherm of Pb^{2+} removal for (a)granular activated carbon, (b)powdered activated carbon, (c)ion exchange resin, and (d)zeolite.

슬러지에 비해 월등히 높은 납이온 제거능을 보였는데, 이는 *A. pullulans*가 분비하는 세포외 고분자 물질의 영향이 매우 크기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 앞으로 미생물이 분비하는 세포외 고분자물질에 대한 집중적인 연구가 있어야 할 것으로 판단된다. 또 한가지 재미있는 사실은 *S. cerevisiae*에 있어 q_{200} 값이 q_{10} 값에 비해 월등히 높아져서 *A. pullulans*의 q_{200} 보다 약간

높게 났다는 사실이다. 이는 초기 납이온의 농도가 아주 높든지 아니면 초기 미생물 농도가 매우 낮을 때 나타날 수 있는 조건으로서, 이러한 경우 세포내 납이온의 침투로 인하여 발생하는 세포파괴로 말미암아 세포내 납이온 제거능의 세포외 배출에 기인하는 것으로 생각해 볼 수 있으나, 이 또한 계속적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 활성슬러지는 대체적으로 다른 생물재료나 이

Table 1. Comparison of isotherm model and the removed Pb^{2+} amounts at q_{10} and q_{200} between non-biomaterials and biomaterials

materials	model (r^2 value)		q_{10} (mg Pb^{2+}/g)	q_{200} (mg Pb^{2+}/g)
	Langmuir	Freundlich		
granular activated carbon	0.95	0.84	26.0	36.5
powdered activated carbon	0.96	0.90	2.1	17.3
ion exchange resin	0.92	0.92	167.7	-
zeolite	0.99	0.91	30.2	57.7
activated sludge	0.93	0.98	30.9	68.8
<i>A. pullulans</i>	0.72	0.82	170.4	235.8
<i>S. cerevisiae</i>	0.97	0.94	95.3	272.7

* q_{10} and q_{200} represent the removed Pb^{2+} amounts (mg Pb^{2+}/g) at the equilibrium concentrations of 10 mg/l and 200 mg/l, respectively.

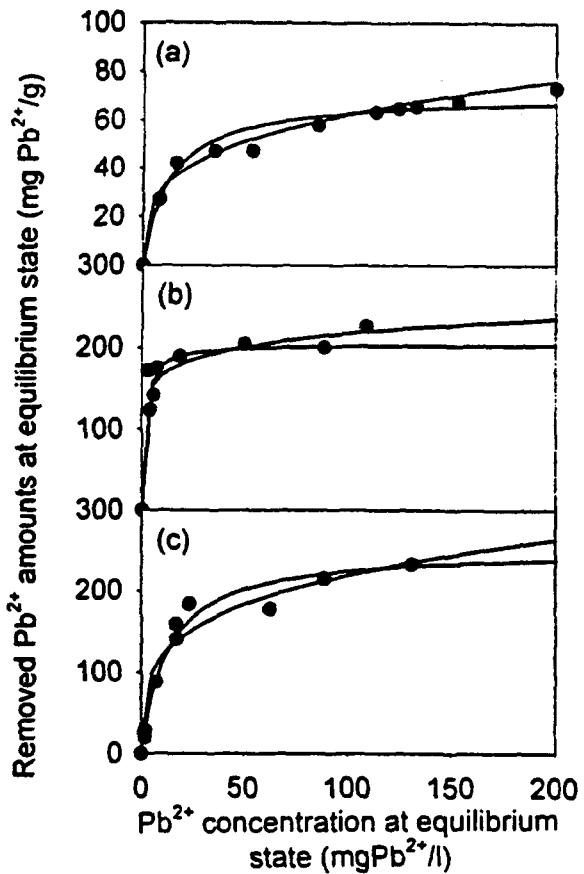


Fig. 6. Equilibrium isotherm of Pb^{2+} removal for (a) activated sludge, (b)*A. pullulans*, and (c)*S. cerevisiae*.

온교환수지보다는 납이온 제거능이 떨어지나 다른 비생물재료에 비해서는 비교적 높게 나타나, 납이온제거에 대한 활성슬러지의 이용가능성에 대해 시사해 주었다. 납이온 제거능에 있어 활성슬러지가 *A. pullulans*보다는 1/5 정도, *S. cerevisiae*에 비해서는 1/3 정도로 낮게 나타났으나, 경제적인 측면이나 실용적인 측면 또는 시스템운전의 안정적인 측면을 고려할 경우 활성슬러지의 중금속 이온제거에 대한 이용은 충분한 가치가 있을 것으로 판단된다.

3.4 초기 납이온 제거속도

중금속 제거공정에서 반응기의 설계 및 공정 최적화를 위해서는 평형상태의 중금속 제거량뿐만 아니라 초기 중금속 제거속도도 매우 중요한 인자로 인식되고 있다. 초기 납이온의 농도를 다양하게 변화시키면서 측정한 초기 납이온 제거속도를 Fig. 7에 나타내었다. 초기 납이온의 농도를 증가시킬수록 초기 납이온 제거속도는 증가하였으나, 일정 농도 이상의 초기 납이온 농도에서는 초기 납이온 제거속도가 일정해지거나 완만해지는 경향을 나타내었으며, 전체적으로 *S. cerevisiae*를 제외하고는 생물재료의 초기 납이온 제거속도가 비생물재료의 경우보다 월등히 높게 나타났다.

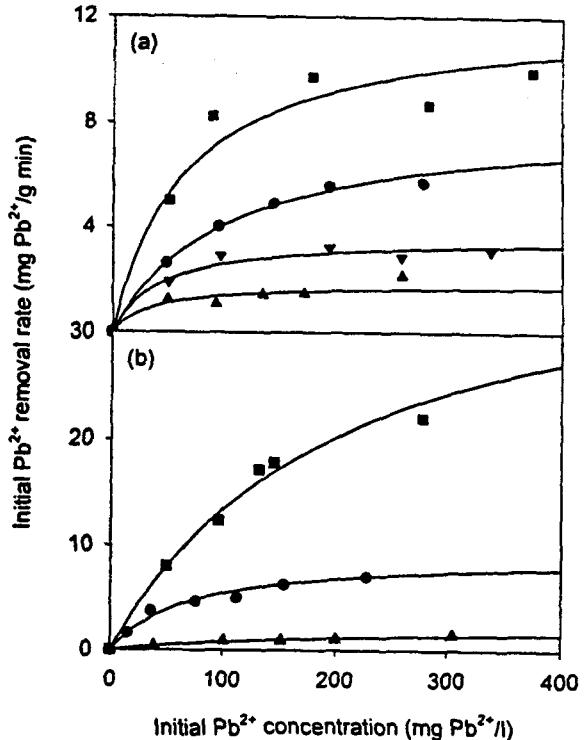


Fig. 7. Comparison of initial Pb^{2+} removal rates between (a)non-biomaterials ((●)granular activated carbon, (■)powdered activated carbon, (▲)ion exchange resin, (▼)zeolite) and (b)biomaterials ((●)activated sludge, (■)*A. pullulans*, (▲)*S. cerevisiae*).

비생물재료에 있어 초기 납이온 제거 속도는 분말활성탄>입상활성탄>제올라이트>이온교환수지의 순서로 나타났다(Fig. 7(a)). 분말활성탄의 경우 평형상태에서의 납이온 제거량은 가장 낮게 나타났으나, 세공확산저항이 적어 초기 납이온 제거속도가 가장 높게 나타난 것으로 판단되었다. 또한, 이온교환수지는 흡착에 의한 납이온 제거가 아니라 이온교환에 의한 것으로 초기 납이온 제거속도가 가장 낮게 나타난 것으로 생각되었다.

생물재료에서는 *A. pullulans*>활성슬러지>*S. cerevisiae*의 순서로 초기 납이온 제거속도가 표현되었다(Fig. 7(b)). *A. pullulans*는 미생물 표면에 존재하는 세포의 고분자 물질에 의해 납이온의 제거가 발생하므로 초기 납이온의 제거가 매우 빠르고, *S. cerevisiae*는 세포내부로의 납이온 침투에 의해 납이온의 제거가 이루어 지므로 납이온 제거속도가 매우 낮은 것으로 판단된다. 그러므로 활성슬러지는 초기 납이온 제거속도를 볼 때, *A. pullulans*와 *S. cerevisiae*의 납이온 제거특성이 혼합된 형태로 생각해 볼 수 있다.

활성슬러지의 납이온 제거능 및 초기 납이온 제거속도를 비생물재료들 및 다른 생물재료들의 특징과 비교하여 고찰해 보면, 충분히 수중에 존재하는 납이온 제거재로 이용가능하다고 할 수 있다고 판단된다. 그러나 앞으로 막공정 및 칼레이트제와의 비교, 경제적인 측면 및

운전상의 안정성에 대한 정량적인 평가 등을 좀 더 연구해볼만한 가치가 있다고 생각된다.

4. 결 론

비생물재료(입상활성탄, 분말활성탄, 이온교환수지, 제올라이트)와 생물재료(활성슬러지, *A. pullulans*, *S. cerevisiae*)를 이용하여 초기 납이온 농도와 초기 비생물재료 또는 생물재료의 농도를 변화시키면서 실험을 하여 각 재료별 납이온 제거능과 초기 납이온 제거속도를 비교하였다.

비생물재료에 있어 납이온 제거능은 이온교환수지>제올라이트>입상활성탄>분말활성탄의 순서로 나타났으며, 생물재료에 있어서는 *A. pullulans*>*S. cerevisiae*>활성슬러지의 순서이었다. 활성슬러지는 대체적으로 다른 생물재료나 이온교환수지보다는 납이온 제거능이 떨어지나 다른 비생물재료에 비해서는 비교적 높게 나타나, 납이온제거에 대한 활성슬러지의 이용가능성에 대해 시사해 주었다. 납이온 제거능에 있어 활성슬러지가 *A. pullulans*보다는 1/5 정도, *S. cerevisiae*에 비해서는 1/3 정도로 낮게 나타났다.

비생물재료에 있어 초기 납이온 제거속도는 분말활성탄>입상활성탄>제올라이트>이온교환수지의 순서로 나타났으며, 생물재료에서는 *A. pullulans*>활성슬러지>*S. cerevisiae*의 순서로 초기 납이온 제거속도가 표현되었다.

활성슬러지의 납이온 제거능 및 초기 납이온 제거속도를 비생물재료들 및 다른 생물재료들의 특징과 비교하여 고찰해 보면, 경제적인 측면이나 실용적인 측면 또는 시스템 운전의 안정적인 측면에서 활성슬러지의 수용액 중 납이온 제거에 대한 이용은 충분한 가치가 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비(과제번호 : 1997-003- E00413)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 김동석, 김미경, 서정호 (1998), 활성슬러지를 이용한 납이온 제거에 영향을 미치는 인자에 대한 연구, 한국환경과학회, 7(3), 인쇄중.
- 서정호, (1997) *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans*의 납 흡착 특성, 부산대학교 박사학위논문.
- Blackwell, K., Singleton, I., and Tobin, J.M. (1995) Metal cation uptake by yeast: a review, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 43, 579-584.
- Engl, A. and Kunz, B. (1995) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: Effect of nutrient conditions, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 63, 257-261.
- Fogler, H.S., Rate laws and stoichiometry, In: *Elements of Chemical Reaction Engineering* (Ed.

Fogler, H.S.), 1986, Prentice-Hall, New Jersey, pp. 59-104.

Gadd, G.M. and Griffiths, A.J. (1980) Influence of pH on toxicity and uptake of copper in *Aureobasidium pullulans*, *Trans. Br. mycol. Soc.*, 75(1), 91-96.

Gadd, G.M. (1983) Use of solid medium to study effect of cadmium, copper and zinc on yeasts and yeast-like fungi: applicability and limitations, *J. Appl. Bacteriol.*, 54, 57-62.

Itoh, M., Yuasa, M., and Kobayashi, T., 1975, Adsorption of metal ions on yeast cells at varied cell concentrations, *Plant & Cell Physiol.*, 16, 1167-1169.

Kuyucak, N., Feasibility of biosorbents application, In: *Biosorption of Heavy Metals*, (ed. Volesky, B.), CRC press, pp. 371-378.

Lanouette, K.H. (1977) Heavy metals removal, *Chem. Eng.*, 84(20), 73-80.

Park, J.K., Jin, Y.B., and Park, H.W. (1997) The recovery of heavy metals using encapsulated microbial cells, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, 2(2), 132-135.

Sag, Y., Ozer, D., and Kutsal, T. (1995) A comparative study of the biosorption of lead(II) ions to *Z. ramigera* and *R. arrhizus*, *Process Biochemistry*, 30(2), 169-174.

Smith, W.H. (1977) Influence of heavy metal leaf contaminants on the *in vitro* growth of urban tree phylloplane fungi, *Microbial Ecology*, 3, 231-239.

Suh, J.H., Kim, D.S., Yun, J.W., and Song, S.K. (1998a) Process of Pb²⁺ accumulation in *Saccharomyces cerevisiae*, *Biotechnol. Lett.*, 20(3), 153-156.

Suh, J.H., Yun, J.W. and Kim, D.S. (1998b) Comparison of Pb²⁺ accumulation characteristics between live and dead cells of *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*, *Biotechnol. Lett.*, 20(3), 247-251.

Volesky, B. (1990) Biosorption and biosorbent, In: *Biosorption of Heavy Metals* (ed. Volesky, B.), CRC press, pp. 3-5.

Wehrheim, B. and Wettern, M. (1994) Biosorption of cadmium, copper and lead by isolated mother cell walls and whole cells of *Chlorella fusca*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 41, 725-728.

Weis, P. and Weis, J.S., (1991) The developmental toxicology of metals and metalloids in fish, In: *Metal Ecotoxicology: Concept & Applications* (Ed. Newman, M.C. and McIntosh, A.W.), Lewis Publishers Inc., pp. 145-169.