

산업폐수 중의 중금속 제거 및 회수를 위한 생체조류 유도물질의 이용

(The Use of Algal biomass-Derived Materials for Removal and Recovery of Heavy Metals in Industrial Waste Water)



이 용 일
(창원대학교 자연과학대학)

'93 미국 메사추세츠대학교(이학박사)
'94 - '95 미국 루이지애나주립대학교(방문연구교수)

'95 - 현재 Microchemical Journal(Editorial Board)
'96 - 현재 Spectroscopy Letters(Editorial Board)
'96 - 현재 국회 환경포럼(정책자문위원)
'96 - '97 건양대학교 화학과 조교수
'96 - 현재 창원대학교 자연과학대학 화학과 조교수
전공분야 레어저분광분석, 환경화학, 플라즈마화학

노 병 호
(KIMM 재료공정연구부)



'78 인하공대 화학공학과(학사)
'78 - '83 한국과학기술연구소 연구원
'84 - 현재 한국기계연구원 선임연구원
'93 - 현재 UNEP Metal Finishing Working Group회원
'97 - 현재 한국청정기술학회 이사



이 인 수
(한남대학교 자연과학대학)

'93 한남대학교 이학박사
'93 - '95 미국 알라바마주립대학교(Post-Doc)

'95 - 현재 한남대학교 미생물학과 조교수
전공분야 환경미생물학(토양미생물학, 미생물유전학)

1. 서 론

급속한 경제성장과 함께 인구 증가, 도시화 및 산업활동의 활성화 등으로 인하여 대기, 수질, 토양등의 환경 오염이 날로 심각해지고 있다. 특히 중금속으로 인한 오염은 단지 미량만이 존재한다 하더라도 섭취된 후에 체내에 축적하게 되어 장시간 뒤, 여러 가지 질병으로 나타나게 되어 많은 사회적 문제를 야기시키고 있다. 현재에도 채광산업과정에서 또한 수 많은 금속 가공 산업으로부터 연간 수천만톤의 다양한 금속이 함유된 폐기물이 만들어지고 있으며 수질오염의 주된 요인이 되고 있다. 현재 사용되고 있는 폐수중의 중금속제거 방법에는 중금속이온의 고체화(solidification), 침전법 (precipitation) 및 전기적 회수법 (electrolytic recovery)등이 사용되고 있으나, 이러한 처리기술들은 (1) 탄소흡착, 응집-침전작용, 이온교환 같은 고비용이 소요되는 과정이며, (2) 처리과정에서 많은 에너지와 값비싼 시약을 사용하며, 또한 (3) 처리과정에서 흡착된 중금속을 농축할 수 없기 때문에 유해슬러지 물질을 발생하는 문제점을 가지고 있다. 그러므로 도금폐수를 포함한 다양한 산업폐수로부터 음용수의 처리과정에 이르기 까지 다양한 중금속 이온을 경제적이며, 처리속도가 빠르고, 또한 처리효율이 높은 새로운 기술 개발이 절대적으로 요청되고 있다.

최근, 조류, 곰팡이, 박테리아등과 같은 미생물들이 수용액상의 금속이온을 흡착하는 능력을 이용한 수용액상의 중금속의 제거와 회수등의 연구에 많은 관심을 불러 일으키고 있다.^{[1]-[3]} 생체흡착은 흔히 생체농축(bioconcentration), 생체축적(bioaccumulation), 생체흡착(biosorption)등으로 표현하고 있으나 주로 생체흡착이란 용어를 사용한다. 생체흡착은 살아있는 미생물이나 죽어있는 미생물에서 모두 일어날 수 있으며 생체흡착의 복잡한 메카니즘은 미생물이나 금속원소의 종류에 따라 다르며 흡착, 세포내 축적, 화학적변형등을 내포하고 있다. 이 중 금속이온의 흡착에 있어서 중요한 메카니즘은 미생물 세포의 표면에 존재하는 carboxylate, hydroxylsulphate, phosphate, amino기등과 같은 화학적 관능기와 금속이온들 사이의 상호작용 메카니즘이다. 또한, 다른 결합장소에 따라 다른 금속이온의 흡착도 가능하다. 이러한 생체흡착의 장점은: (1) 활성 흡착자리의 다양성, (2) 아주 미세하고 고른 크기, (3) 이온교환수지에 비하여 알칼리 혹은 알칼리토금속의 방해가 거의 없다.

본 총설에서는 산업폐수와 같은 수용액상의 여러 가지 유해 중금속원소의 제거와 회수에 있어서 조류의 이용과 효율에 대하여 현재 전세계적으로 연구되고 있는 전반적인 내용을 소개할 것이며, 또한, 본 연구그룹에 의하여 현재 연구되고 있는 *chlorella vulgaris*와 *spirulina platensis* 등의 조류를 이용한 중금속의 제거에 대하여 집중적으로 논의할 것이다.

2. 조류(Algae)

최근, 미생물들을 이용하여 수용액상에서 금속이온들과 결합하는 효율과 메카니즘에 대한 연구가 많은 관심 속에 수행되어 지고 있다. 이러한 유기체들은 박테리아, 곰팡이, 조류등이 대표적인 예이며, 조류들은 거의 모든 식물 서식지에서 발견할 수 있다. 조류는 이끼등과 같이 클로로필을

가지고 있는 엽상식물(thallophytes)이기 때문에 광합성을 통하여 에너지를 공급한다. 조류 종(species)들은 매우 다양한 형태로 존재하고 있으며 단세포로부터 육상식물 등의 크기에 이르기까지 크기도 매우 다양하다. 조류는 세포내에 포함된 색소에 따라 녹색, 청색, 갈색, 적색 혹은 검정색을 띠고 있다. 녹색 조류는 다양성과 고등녹색식물의 근원이기 때문에 매우 중요한 종이며, 이들은 해수나 담수에서 발견되며 현저하게 나타나는 군집을 이루고 있다. 이것들의 세포에는 녹색을 띠게하는 많은 양의 클로로필이 함유되어 있다. 실험으로 현재 본 연구그룹에서 연구되고 있는 조류인 *Spirulina Platensis*의 현미경 사진을 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용된 *Spirulina Platensis*는 Allen's(pH 7.2) 배양액상에서 배양을 하였으며, 배양을 시작한 지 15-20일 후 원심분리기를 이용하여 생산된 조류들을 수확한 다음, 표면에 붙어있는 불순물 및 금속이온들을 0.1 N HCl을 사용하여 10 분동안 씻어낸 후 다시 탈이온수로 세척한 다음 원심분리하여 동결 건조하여 보관하면서 중금속 제거 및 회수실험에 사용하였다.

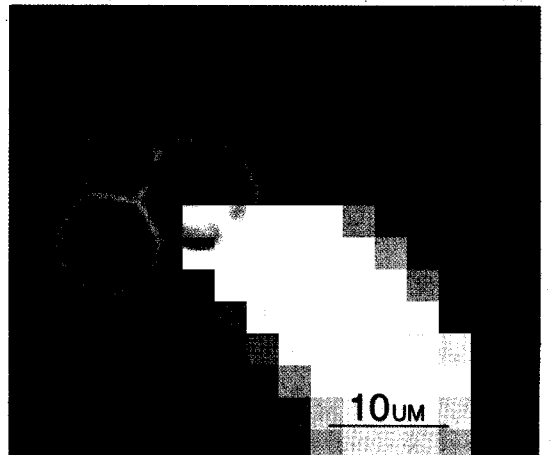


그림 1. 배양된 *spirulina platensis*의 현미경 사진

3. 생체흡착 및 축적 메카니즘

생체 흡착 메카니즘은 매우 복잡한 과정으로

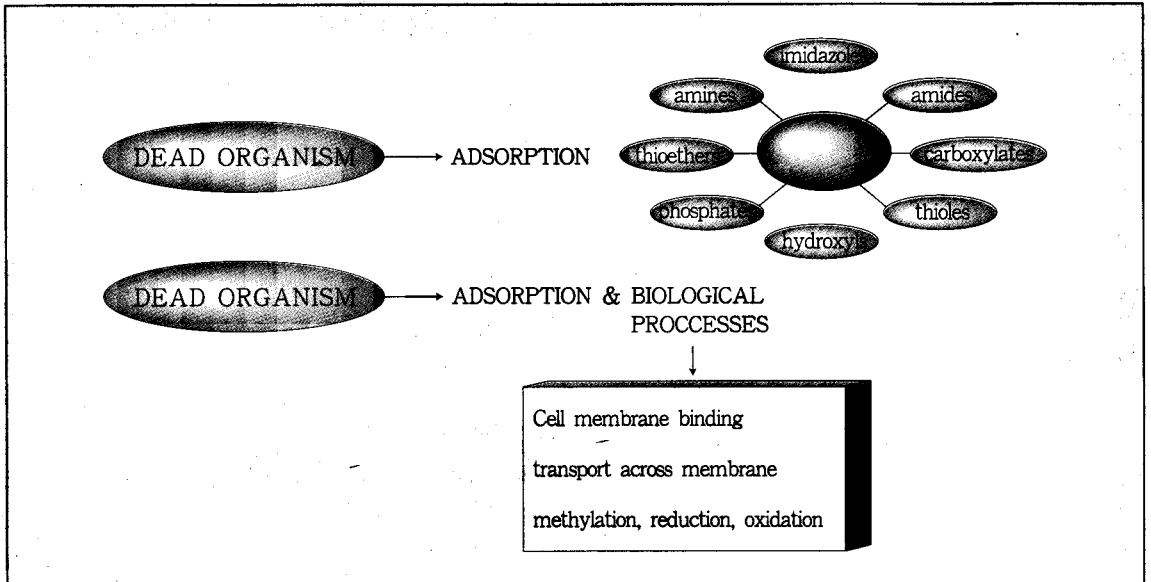


그림 2. 조류의 생체흡착 및 축적에 관한 메카니즘

미생물체의 종류, 생존 여부(living or dead), 금속이온의 종류에 따라 다르며 현재까지의 정확한 과정은 알려져 있지 않고 있으며 주요 가능한 축적 메카니즘은 그림 2에 나타낸 바와 같다. 죽어 있고 물질 대사를 않는 세포 축적의 경우에는 흡착의 주요 위치인 세포벽이 물질대사의 독립적인 진행을 경유하는 장소로 사용된다. 용액에서 금속 이온은 생체 고분자 세포벽에 포함되어 있는 많은 화학작용기와 상호작용을 통하여 표면에 흡착되어 진다. 세포 표면에 있는 잠재적인 결합 위치는 amines, amides, imidazoles, hydroxyos, carboxylate, phosphates, thiols, thioethers 등을 비롯한 많은 다른 작용기를 포함하고 있다. 잠재적인 리간드의 수와 형태는 금속의 종류에 따라 다르며, 결합은 여러 위치에도 가능하다. 그림 3은 본 연구실에서 얻은 *Spirulina platensis* 자체와 또 구리가 흡착된 *Spirulina platensis*의 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 구리가 흡착된 조류의 스펙트럼은 금속이온과 조류의 관능기사이의 상호작용으로 $1400-1650\text{cm}^{-1}$ 영역에서 carboxylate 이온의 asymmetrical

stretching 흡수와 amine기 혹은 amide기의 bending띠가 조류의 IR 스펙트럼에서 나타나며, 구리가 흡착이 되면 이러한 띠들이 구리와 상호작용으로 많은 진동띠가 나타나고 있음을 알 수 있다. 위의 결과로부터 조류내의 carboxylate 기와 amine기가 금속이온의 주된 흡착자리임을

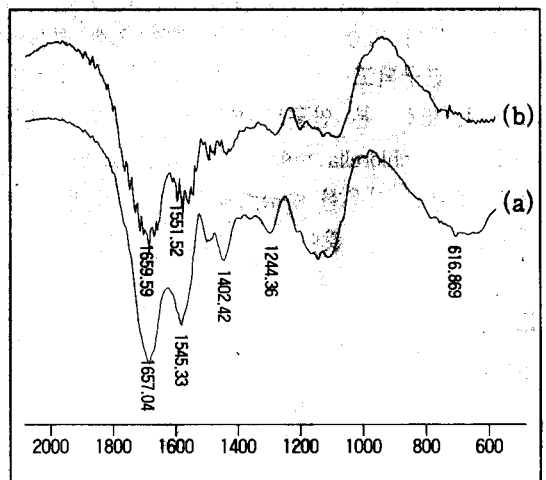


그림 3. 조류 spiruling의 IR 스펙트럼. (a) spiruling platensis, (b) Cu가 결합된 spiruling platensis. 조류의 IR 스펙트럼은 건조된 조류를 KBr 펠릿을 만들어 측정

알수 있다. 이와같은 조류와 금속이온의 결합자리에 대한 연구는 Majidi 등^[4]도 Cd²⁺와 *Stichococcus bacillaris*와의 상호작용을 NMR을 이용하여 수행하였으며 카드늄이 결합된 조류의 NMR 신호 이동을 통하여 carboxylate기가 주된 결합자리임을 제안하였다.

신진대사에 무관한 생체흡착은 대체로 매우 빠르며, pH에 의해 영향을 받고 일반적으로 온화한 온도(4-30°C) 영역에서는 크게 영향을 받지 않는다. 살아 있는 세포에 의한 생체흡수는 수초내에 표면에서 일어나며, 혈장 막을 통하여 느리게 이동한다. 여러 금속종들과 미생물의 세포 사이의 광범위한 상호작용은 생물학적으로 중요한 분자, 효소 또는 폴리뉴클레오티드 등의 작용기와 근본적인 영양소와 이온의 이동 체계를 막으며, 이런 작용은 미생물의 물질대사, 호흡, 리보솜 합성과 활동, 그리고 얇은 막 이동 등의 모든 형태에 영향을 미친다. 세포막은 어떤 독성물질과의 반응의 첫 번째 위치이기 때문에, 중금속에 의하여 광범위한 막의 손상이 이루어져서 세포용질을 잃게 되어 외부물질로의 세포의 투과가 이루어진다. 유기금속 화합물은 자유 금속 이온 보다 미생물에 대하여 독성이 더욱 크다. 그리고 독성의 정도는 유기체의 성질과 수에 따라 매우 다양하다. 생물학적 기질의 금속과의 광범위한 상호작용과 낮은 미생물의 생산비용은 분석물의 측정을 위한 농축의 도구로 사용되고 있으며, 또한, 오수 처리와 채광 작업에서의 금속 이온의 회수등에 있어서 많은 기술적인 연구가 수행되고 있다.

4. 금속 흡착 정도의 측정법

조류에 대한 금속의 흡착정도의 측정은 일반적으로 두가지 방법이 사용되고 있다. 첫 번째 방법은 Batch 방법으로 측정된 조류(보통 수 밀리그램)를 일정한 부피(10mL 정도)에 넣고 여러 가지 중금속 용액들을 필요한 농도(5-20

ppm)의 표준용액을 제조하여 사용한다. 용액의 pH는 완충용액을 사용하여 조절하며, 금속이온과 조류와의 상호작용은 초음파와 stirrer를 사용하여 균일하게 일정한 온도에서 반응하도록 한다. 실험과정은 (1) 동결된 algae와 중금속 용액을 섞은 다음 일정한 시간 뒤에 (2) 300rpm 이상으로 10분 정도 원심분리 하여 (3) 부유액을 서로 분리하고 분리된 용액을 원자흡수분광기를 사용하여 중금속의 농도를 측정한다. 그다음 (4) 완충용액으로 다시 조류를 씻은 다음 다시 (5) 원심분리하고 (6) 조류에 흡착된 중금속이온은 (8) 0.5 % HNO₃용액을 가한 다음 (9) 다시 원심분리하여 조류로부터 회수되는 중금속이온의 농도를 원자흡수분광기를 이용하여 결정하면 된다. Batch 방법의 단점은 낮은 분배계수(partition coefficients)를 가진 금속의 경우에는 여러단계의 추출이 필요하다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 조류의 일정량을 컬럼에 충전시키고, 금속 수용액을 컬럼으로 흘려주어 금속종을 분리할 수 있다.

두 번째 방법은 조류를 가교결합된 고분자나 실리카와 같은 기질을 사용하여 고정화 시킨 다음 이를 크로마토그래피 컬럼을 만들어서 금속 용액을 통과시킨 다음 흡착된 양을 원자흡수분광기나 결합유도플라즈마 분광기를 사용하여 측정하는 방법이다. 조류는 서로 뭉치는 경향이 크기 때문에 컬럼을 충전시킬 때 조류만을 사용하면 수용액의 흐름을 막아 실험을 수행할 수 없다. 일반적으로 실리카겔과 같은 지지체는 크기가 다양하고 다공성의 성질이 있어 조류의 고정화에 널리 사용되고 있다.

5. 조류의 금속흡착 효율에 영향을 미치는 요소

여러 가지 요소들이 조류의 금속흡착에 영향을 미친다. 그중에서 가장 중요한 요소는 pH이다. 본 연구실에서 연구된 여러 가지 금속 이온

들(Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+)에 대한 조류 *Spirulina platensis*의 흡착효율을 그림 4에 나타내었다. 이 실험에서 모든 금속이온들은 각기 별개의 실험을 통하여 원자흡수분광기를 사용하여 흡착정도를 측정하였다. 실험에 사용된 금속이온들중에서 Ag^+ 를 제외한 모든 금속이온들은 낮은 pH(< 2)에서는 거의 흡착이 되질 않았으며, pH 6이상에서 흡착효율이 높게 나타났고, 금속이온들에 따라 최적의 pH는 다르게 관찰되었다. 그러나 Ag^+ 이온은 pH에 거의 무관하게 흡착함을 보여 주었다. 또한, 금속이온의 흡착에 대한 노출시간에 대한 영향을 조사하였다. 대부분의 금속이온들은 초기 2분 이내에 흡착량의 90% 이상을 흡착한다. 이러한 현상을 Crist등^[5]은 조류 표면이 음이온을 띠고 있어 정전기적 인력 혹은 공유결합에 의해 매우 빠른 흡착이 이루어진다고 제안하였다. 또한, 수용액의 특성등도 금속이온의 흡착에 영향을 미칠수 있다. 특히 염이 다량으로 존재하는 수용액에서의 금속이온의 흡착 정도는 금속의 종류에 따라 다르지만 거의 흡착하지 않을 수도 있다.

6. 조류에 흡착된 금속의 회수

환경문제의 해결에 있어서 산업폐수중의 금속이온의 제거는 매우 중요한 효과를 줄수 있는 반면에 조류를 이용한 금속의 회수는 경제적으로도 매우 바람직한 방법이다. 금속회수에 있어서는 pH의 전환, 염의 첨가, 금속이 흡착된 조류의 회화등이 제안되었다. 이미 그림 4에 나타난 바와 같이 대부분의 금속이온들은 낮은 pH(< 2)에서는 금속을 흡착하지 않기 때문에 최적의 pH에서 금속이온을 흡착시킨 조류를 pH 2 이하의 용액으로 처리를 하면 흡착된 금속을 내 놓아서 회수할 수 있다. 이와 같은 사실은 금속흡착에 사용한 조류를 재사용할 수 있는 가능성을 암시하고 있다. 과량(>1000mg/L)의 염을 첨가하여 금속을

탈착시키는 방법은 pH에 무관하게 사용할 수 있으나 매우 금속의 탈착이 어려우며 염이 포함된 수용액에서는 사용할 수 없는 단점을 가지고 있다. 300-400°C 정도의 온도에서 금속이 흡착된 조류를 회화시키는 방법은 대부분의 금속이 이 온도에서는 증발하지 않기 때문에 잠재적인 가능성을 가지고 있으며 현재 본 연구실에서 예비적인 연구를 수행하여 매우 좋은 결과를 얻고 있다.

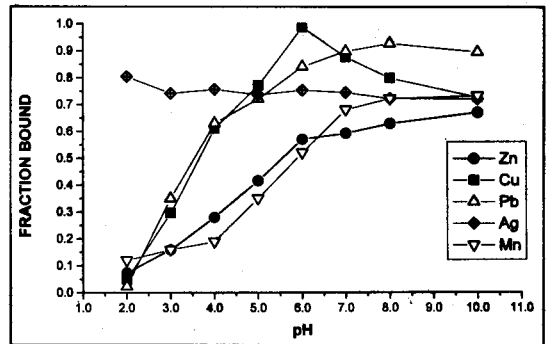


그림 4. 여러가지 금속이온들에 대한 pH 변화에 따른 흡착률의 변화

7. 조류의 고정화 (immobilization) 및 산업폐수중의 중금속이온의 처리 기술

현재 본 연구그룹에서는 조류의 고정화 연구를 위하여 실리카겔과 가교결합 acrylamide 고분자, 다공성 유리등을 사용하고 있다. 조류를 silica gel과 탈이온수를 이용하여 적당량 섞은 후, 겔 상태로 만들어서 건조기에서 105°C 하에 20분 정도 건조시키는 과정을 반복하여 조류를 실리카겔에 고정시키고, 그 후 고정화된 algae를 잘게 부수 다음 30-60 mesh채를 이용하여 거른 후 일정한 양을 칼럼에 packing하여 흡착이 되는 최적의 pH에서 중금속 이온의 농축 (preconcentration) 정도를 실험하고 농축된 금속의 유출과정을 산용액을 사용하여 각각의 중금속이온에 대하여 실험을 수행하였다. 그림 5는 실리카겔에 고정된 조류를 컬럼에 충전 시키고 구리, 납, 니켈, 아연등이 함유된 수용액을 pH

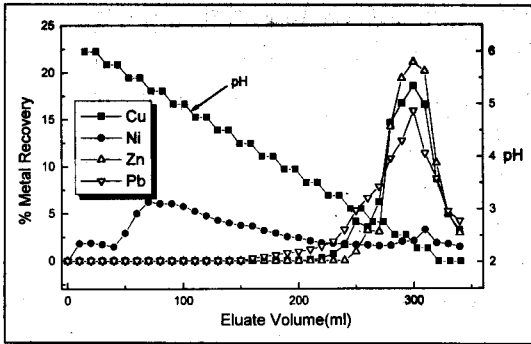


그림 5. 조류가 고정된 실리카겔 컬럼에 통과된 금속이온의 분리 곡선

8.0에서 통과시킨 후 아세트산을 조금씩 가하면서 흐름용액의 pH를 변화시키면서 유출되는 용액속에 탈착되어 나오는 금속의 용출곡선이다. 그림에서 나타난 바와 같이 니켈은 pH 5 이하에서 용출이 되기 시작하는 반면에 구리, 납, 아연 등은 pH 3 이하에서 용출을 시작하며 컬럼에 흡착된 모든 금속이온들이 산용액하에서 100% 용출됨을 나타내었다. 이러한 고정화된 조류물질들을 덩어리로 만들거나 또는 컬럼충진제로 만들어서 폐수중의 중금속을 제거하거나 회수하는데 이용할 수 있다. 중금속이 함유된 유해한 산업폐수의 처리 방법으로 조류를 이용한 방법은 한번 사용한 조류를 재사용할 수 있는 매우 저비용의 기술로써 미국, 유럽등지의 선진국에서 많은 연구가 진행되고 있는 분야로 실제 폐수처리 시스템에 응용하기 위한 공학적인 처리 공정이 개발되고 있다.

이러한 algae를 이용한 중금속 처리 기술은 최근 선진국에서 실질적으로 산업폐수 처리에 적용하여 큰 성공을 거두고 있다. 미국 환경보호국 (Environmental Protection Agency : EPA)에서는 조류와 실리카 고분자를 이용한 AlgaSORB 라는 새로운 물질을 개발하여 0.25 ft³의 AlgaSORB를 컬럼의 충진제로 사용하여 다양한 중금속이온들이 함유된 산업폐수를 분당 1 gallon씩을 처리하는데 성공하였다. 또한 이들은 AlgaSORB를 이용하여 지하수중의 수은과 카드

늄을 제거하는 데 사용하였다.^[6] 한편 미국의 광산청 (Bureau of Mines)에서도 Algae와 Polysulfone 고분자를 서로 혼합하여 BIO-FIX라는 중금속 흡착 물질을 개발하여 미국의 여러 광산지역에 적용하여 폐광산에서 흘러나오는 산성의 폐수중에 다량으로 존재하는 As, Cd, Pb등을 비롯한 여러 가지 유해 중금속들을 효과적으로 제거하는데 성공을 거두어 실제 응용에 있어서 매우 경제적이며 아주 효율이 좋은 처리 방법으로 인식되고 있다.^[7] 이들이 제안한 산업폐수의 처리 장치를 그림 6에 나타내었다. 이 시스템에서는 BIO-FIX bead를 주머니에 넣어 폐수의 흐름 속에 넣어 두어 중금속이온들을 흡착하게 하여 일정시간 후에 금속이온이 포화된 bead들을 다시 산성용액으로 처리하여 다시 사용할 수 있다. 산성용액은 연속적으로 사용이 가능하며 금속이온의 농도가 포화될 때까지 사용이 가능하다.

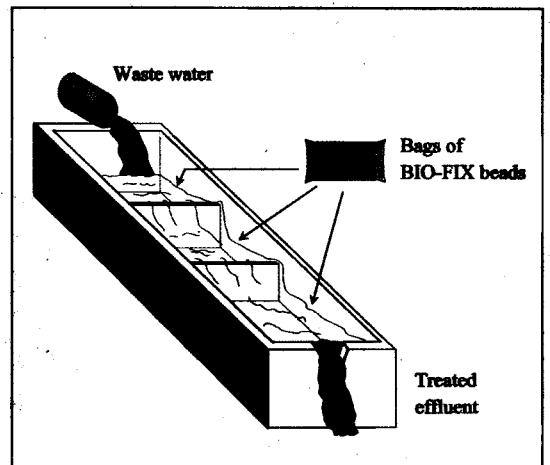
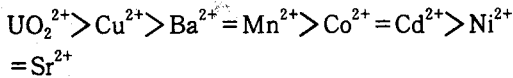


그림 6. 산업폐수중의 중금속이온의 처리를 위한 Biofix bead 흐름 장치

8. 최근 연구동향

현재 가장 널리 연구된 algae는 *Chlorella vulgaris*로 pH 5-7사이에 Au^{3+} , Hg^{2+} , Ag^+ 등의 금속이온들이 효과적으로 흡착됨이 발표되었으

며^[8], Darnall등^[9]은 Au³⁺, Ag⁺, Hg²⁺,와 Zn²⁺에 대한 선택적인 흡착에 대하여 연구하여 네가지 금속이온들이 여러 pH 조건하에서 선택적으로 결합할 수 있고 회수될 수 있음을 보여주었다. 또한 이들은 수용액상의 이온세기가 금속이온의 흡착과 회수에 영향을 거의 미치지 않음을 관찰하였다. Zimnik과 Sneddon^[10]은 *Chlorella vulgaris*와 *Chlorella pyrenoidosa*를 사용하여 알루미늄 금속에 대한 흡착력과 회수에 대해 서로 비교 연구하여 *Chlorella pyrenoidosa*는 pH 8에서 알루미늄을 12%정도 흡착하는 반면에 *Chlorella vulgaris*는 pH 5하에서 68%의 높은 흡착 효율을 나타냈다. 또 일본의 Nakajima등^[11]은 *Chlorella regularis*를 사용하여 여러 가지 중금속의 흡착을 연구하여 다음과 같은 순서로 결합함을 보여 주었다 :



Watkins등^[12]은 X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES)를 *Chlorella vulgaris* 조류에 흡착한 금의 양을 구하기 위해 사용하였다. 그들은 연구 결과 Au(I)이 S나 N원자들에 결합되고, Au(III)는 Au(I)와는 전혀 다르게 흡착됨을 발견하였다. Shengjun과 Holcombe^[13]은 바닷물과 강물로부터 Ni²⁺와 Co²⁺ 이온들을 농축하기 위해 *Chlorella vulgaris*를 사용했다. 실험전에 조류들을 0.12mol/L HCl로 씻지 않았을 때, 회수는 전적으로 용액의 pH에 의존함을 보였으나 실험전에 조류들을 0.12mol/L HCl로 씻어 흡착 실험을 수행하였을 때는 Ni와 Co이온들의 흡착이 pH 6과 9사이에서 거의 일정하였으며, Ni와 Co에 대해 추출 효율성은 각각 84%와 73%로 나타났다. Majidi와 Holcombe^[14]는 다양한 용액들로부터의 Cd 농축에 대해 다른 종류의 조류(*Stichococcus bacillaris*)의 잠재적인 유용성을 증명하였다. 흡착된 Cd의 최대량은 건조된 조류들

의 1mg에 대해 Cd 10 μ g 까지 흡착되었으며, 저자들은 이를 바닷물과 강물 같은 환경적 표본에 대한 농축 인자(preconcentrator)로 사용하였다. Sneddon그룹^[15]은 또한, 크롬의 흡착과 분리를 위해 *Stichococcus bacillaris*의 조류를 사용했다. 크롬용액 5~1000 μ g/ml을 사용하여 실험한 결과 5mg의 조류들에 대해서 3분 동안 결합한 chromium은 pH 3에서 최대(75%)였다. 그 조류들은 75% 효율성(efficiency)을 유지하면서 4번 정도 분리/흡착하는데 사용될 수 있었다. *Chlorella vulgaris*에 결합된 크롬은 적당한 온도에서 연소에 의해 분리가 되며, 혹은 염의 고농도(Cr에 상대적으로 100 : 1)에 의해 흡착이 느슨해지고 염은 조류들의 흡착 부분들에 대해 크롬과 경쟁하여 염으로 대체되었다. 약 10mg/l의 NaCl 농도는 조류들에 의한 크롬의 흡착을 55%로 감소시켰다. Mahan과 Holcombe^[16]은 *Stilococcus bacillaris*를 사용하여 혼합 금속 용액과 강물, 소금물과 바닷물을 포함하는 다양한 환경들로부터 Pb, Cu, Zn과 Cd 소량을 분리하고 농축하기 위해 실리카겔 기질에 고정시켰다. Pb는 소금물과 바닷물을 제외하고는 모든 용액으로부터 효과적으로 추출되었고, Cd와 Zn은 기질에 약하게 결합되었으며 Na와 K가 400mg/l보다 낮은 농도를 포함하는 용액 및 다원소 매트릭스에서만 효과적으로 추출되었다. Cl⁻가 용액중에 주된 음이온으로 존재할 때에는 Pb흡착의 감소가 관찰되었고, 반면에 Cu흡착은 Cl-Cu형태로서 Cu흡착이 이루어 지기 때문에 현저한 증가를 나타내었다. Elmahadi와 Greenway[33]는 녹조류 *Selenestrum capricornutum*을 다공성 유리에 고정시켜 컬럼에 채우고 Cu, Pb, Zn, Co, Hg와 Cd의 On-line농축을 불꽃원자흡수분광법으로 분석하여 연구하였다. 컬럼을 통하여 금속이온이 흡착되는 pH는 phosphate buffer를 사용하여 각각의 원소에 대해 최적화 하였으며 Cu, Hg와 Pb에 대한 최적의 pH값들은 각각 7.5, 6.5와 5.5였고, Zn, Co와 Cd에 대해서는 Tris buffer를 사

용하여 최적의 pH값 들인 7.5, 8과 8.5를 각금속 이온에 적용하였다. 흡착된 금속이온들은 Cu, Zn 과 Pb의 경우 0.1 M HCl 100 μ 에 의해 완전히 유출되었고, 반면에 Co는 1 M HCl 100 μ 에 의 해서만 유출되었다. 또한 수은을 분리하기 위해 서는 강한 착물을 형성하는 thiourea의 사용이 필요했다.

현재까지 연구된 바에 의하면 일반적으로 조 류에 의해 흡착되는 금속 이온들은 세 집단으로 나누어진다. 첫 번째 집단은 Al^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Uo_2^{2+} , Zn^{2+} 등으로써 중성 근처의 pH값에서 화학적 작용기(예 : carboxylates)들이 이온화가 된 후 금속 이온 종 들간의 정전기적 상호작용들 때문에 강하게 흡 착되지만 pH가 2미만의 산성조건하에서는 조류 표면으로부터 쉽게 탈착되는 그룹이다. 두 번째 집단 이온들은 $PtCl_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} 로써 첫 번째 집단과는 흡착경향이 반대의 경향을 보인다. 이들은 낮은 pH에서 강하게 흡착하고 pH 5 이 상에서 약하게 흡착된다. 세 번째 집단 이온들은 Ag^+ , Hg^{2+} , $AuCl_4^-$ 등으로 가장 강하게 조류에 흡착되는 그룹으로, 흡착은 pH에 대해 무관하게 이루어진다. 두 번째 집단과 세 번째 집단의 약 간의 금속 이온들은 조류 표면에서 금속 원소로 환원되기도 한다. 예를 들면, Au^{3+} 는 Au^+ 로 급 속히 환원되고, 결국에는 금 원소로 환원된다.

9. 결 론

이상에서 조류를 이용한 산업폐수중의 중금속 이온의 제거 및 회수를 위한 시스템 개발과 기 초연구의 영역에서 본 연구그룹과 다른 많은 그 룹들에 의해 현재 진행되고 있는 흥미있는 분야 들을 기술하였다. 조류를 이용한 폐수 처리 시스 템은 경제적이며, 재활용이 가능하고, 매우 효과 적인 방법으로써 앞으로의 응용에 많은 잠재력 을 가지고 있다. 또한, pH에 따라서 금속들의 흡 착과 탈착정도가 현저히 다르기 때문에 단지 용

액의 pH를 조절함으로써 다량의 용액속에 함유 되어 있는 중금속이온들을 쉽게 소량의 용액으 로 농축시킬 수 있고, 사용된 조류들은 재사용할 수 있는 장점을 가지고 있으며 현재 사용되고 있는 이온교환 수지보다 금속의 흡착 효율과 단 위그램당 흡착량에 있어서 매우 우수한 결과를 나타내고 있다. 그러나 현재까지도 조류와 금속 이온 사이의 흡착 메카니즘은 아직도 거의 알려 져 있지 않으며, 금속이온들의 흡착과 탈착이 이 루어지는 조류 표면의 작용기에 대한 정보와 상 호작용에 대한 기본 메카니즘에 대한 정보도 잘 알려져 있지 않다. 또한, 금속이온들의 흡착에 대한 연구는 다양하게 연구되어 있으나 이들의 회수에 있어서 선택적인 회수방법에 대한 연구 가 거의 진행되어 있지 않은 실정이다.

현재 국내에서는 조류를 이용한 중금속 처리 및 회수기술이 광범위하게 이루어지지 않는 시 점에서 이 연구분야의 궁극적인 목표인 효과적 이고 자동화된 산업폐수 처리시스템의 개발을 위해서는 화학, 미생물학, 시스템공학등의 다양 한 학문분야가 서로 공동으로 연구 해결해야 될 분야이다.

참 고 문 헌

- [1] C. Vilchez, I. Garbayo, M.V. Lobato, and J.M. Vega, *Enzyme and Microbial Tech.*, 20, 562, 1997.
- [2] L.R. Drake and G.D. Rayson, *Anal. Chem. News & Feat.*, Jan., 22A, 1996.
- [3] A.I. Zouboulis, K.A. Matis, and I.C. Hancock, *Separation & Purif. Methods*, 26, 255, 1997.
- [4] V. Majidi, D.A. Laude, and J.A. Holcombe, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1309, 1990.
- [5] R.H. Crist, J.R. Martin, P.W. Guptill, J.M. Eslinger, and D.R. Crist, *Environ. Sci.*

- Technol., 24, 337, 1990.
- [6] N.P. Barkley, J. Air & Waste Manag. Asso. 41, 1387, 1991.
- [7] T.H. Jeffers, C.R. Ferguson, and P.G. Bennet, Int. Bureau of Mines, PGH, PA29295, 1991.
- [8] B. Greene, Proc. 29th Annual New Mexico Water Conf., New Mexico, pp.103, 1984.
- [9] D.W. Darnall, B. Greene, J.M. Henzl, J.M. Hosea, J. Sneddon and M. Alexander, Environ. Sci. Tech. 20, 206, 1986.
- [10] P.R. Zimnik and J. Sneddon, Anal. Letts. 21, 1383, 1988.
- [11] A. Nakajima, T. Horikoshi and T. Sakaguchi, Eur. J. Appl. Microbio. & Biotech. 12, 76, 1985.
- [12] J.W. Watkins, R.C. Elder, B. Greene and D.W. Darnall, Inorg. Chem., 26, 1147, 1987.
- [13] M. Shengjun and J.A. Holcombe, Talanta, 38, 503, 1991.
- [14] V. Majidi and J.A. Holcombe, J. Anal. Atom. Spectrom., 4, 439, 1989.
- [15] C.P. Pappas, S.T. Randall and J. Sneddon, Talanta, 37, 707, 1990.
- [16] C.A. Mahan and J.A. Holcombe, Spectrochim. Acta, 47B, 1483, 1992.