

식물을 이용한 납(Pb) 제거

조 문 철·이 상 화·박 영 식·서 근 학·안 갑 환*
서봉 리사이클링(주), *부경대학교 화학공학과
**부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부
(2000년 12월 8일 접수)

The Removal of Pb by Plants

Moon-Chul Cho, Sang-Hwa Lee, Young-Seek Park, Kuen-Hack Suh*
and Kab-Hwan Ahn**

Seo-Bong Recycling Co. Ltd. Pusan 609-757, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

**School of Industrial Hygiene & Environmental System Engineering,

Catholic University of Pusan, Pusan 609-737, Korea

(Manuscript received 8 December, 2000)

Biosorption of Pb was evaluated for plants, *Persicaria chinensis*, *Oenanthe javanica* and *Salvinia natans*. The adsorption equilibrium was reached in about 1hr for Pb and the highest adsorption capacity was 150mg Pb/g biomass at *S. natans*. Pb adsorption process showed a pseudo second order irreversible reaction. The highest initial adsorption rate was 2000mg Pb/g biomass/hr at *O. javanica*. In spite of pH variation, Pb adsorption capacity by *P. chinensis* was maintained uniformly. When light metals concentrations were increased in the solution, Pb was selectively adsorbed. The selectivity of mixture solution showed the adsorption order of $Pb > Cu > Cr > Cd$. The Pb adsorption capacity of *P. chinensis* pretreated with NaOH was increased by 30% in comparison with that of no treatment.

Key words : biosorption, Pb, plants, selectivity

1. 서 론

도금산업이나 염색공업 및 광산에서 대량 발생하는 독성 중금속 함유 폐수는 수질이나 토양 오염의 원인이 되고 있다. 특히 국내 휴·폐광산은 그 수가 2,000 여개 이상으로, 이들 광산 지역은 광산 활동 중에 발생한 다량의 폐광재 및 갭내수 등에 의해 인근의 토양 및 수질이 중금속에 오염되어 있지만 적절한 처리가 되지 못하고 있는 실정이다.¹⁾ 이런 유해 중금속들이 적절히 처리되지 않은 상태로 주변 수계나 농경지로 배출될 경우 주변 토양과 하천수를 오염시키고 인간에게까지 심각한 환경적 피해를 입힐수 있는 것이다.²⁾ 따라서 환경오염 방지와 부존 자원을 재활용의 견지에서 폐수 내 중금속을 제거 또는 회수하기 위한 합리적이고 효과적인 기술이 절실히 요구되고 있다.

각종 중금속 함유 폐수에서 중금속을 제거하기 위한 방법으로 증발법, 침전법 및 이온 교환 처리법 등 여러 가지가 있으나,³⁾ 이들 공정은 대부분 전처리가 필요하고

2차적인 오염문제가 발생할 뿐 아니라 중금속이 저농도로 존재할 경우 효율이 감소하는 등의 단점을 가지고 있다. 최근 이를 해결할 수 있고 다른 공정에 비해 경제적으로도 유리한 방법인 생물흡착법(biosorption)이 관심을 모으고 있다.⁴⁾ 생물흡착에 사용하는 생물흡착체는 독성 중금속을 선택적으로 제거할 수 있어야 하고 흡착용량이 높아야 하며, 구하기가 쉽고 가격이 저렴해야 한다. 생물흡착제로는 해조류나 곰팡이를 이용한 연구가 많이 이루어지고 있으며,^{5,6)} 성장속도가 매우 빠른 식물을 이용하여 중금속을 제거하는 연구도 이루어지고 있다.^{7,8)}

그러나 살아 있는 식물을 이용하는 경우 중금속 농도가 높을 경우 독성으로 인해 고사하는 경우가 있어 하천 주변에서 관찰되거나 손쉽게 구할 수 있는 죽거나 건조된 식물을 이용한 생물흡착법으로 수질 및 토양오염을 유발시키는 중금속을 제거하기 위한 기초실험을 행하였다.

부산광역시 온천천 부근 소하천변에서 채취한 고마리

(*Persicaria chinensis*), 경남 양산에서 채취한 미나리 (*Oenanthe javanica*) 및 경남 우포늪에서 채취한 생이가래 (*Salvinia natans*) 등의 식물들을 이용하여 시간에 따른 Pb 흡착 실험을 수행하여 유사 2차 비가역 반응식 (Pseudo second order irreversible reaction)에 적용시켜 보았고, pH 변화 및 혼합 경금속 및 중금속 용액에서의 Pb 이온의 선택적 흡착 성능 실험을 수행하였으며, Pb 흡착 성능을 향상시키기 위한 NaOH를 이용한 화학적 전처리 실험을 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 1m내외의 길이를 가지며 하천가 수로를 따라 물이 흐르는 습한 곳에서 자생하는 1년생 식물인 고마리, 줄기가 30~70cm이고 속이 비어 있으며 논이나 밭둑에서 자라는 다년생 식물인 미나리 및 4~10cm의 줄기에 타원형인 잎이 2열로 배열되어 있는 1년생 수생식물인 생이가래를 생물흡착제로 사용하였는데, 각 식물의 잎을 채취하여 건조 후 막자사발을 이용하여 분쇄하여 사용하였다.

본 연구에 사용한 중금속 시약들로 Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O, CaCl₂ 및 MgCl₂·6H₂O를 사용하였으며, 실험시 탈이온수에 녹여 원하는 농도로 제조하였다. 중금속의 농도 분석에는 원자흡수 분광계(Shimadzu AA-670)를 사용하였다.

2.2. 흡착 실험

흡착실험은 원하는 농도의 중금속 용액 100ml와 생물흡착제 0.1g을 300ml 삼각 플라스크에 넣고 shaking incubator에서 30℃, 180rpm으로 교반시키면서 일정 시간마다 3ml의 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 10000rpm에서 10분간 원심분리하여 상등액을 적절히 희석한 후 원자흡수 분광계로 그 농도를 측정하였다.

pH는 0.1N HCl과 0.1N NaOH를 이용하여 조절하였다. NaOH를 이용하여 흡착제를 전처리할 경우 0.1N NaOH 용액 200ml에 흡착제 1g을 하루동안 방치한 후 다시 탈이온수로 3회 세척하여 잔류 NaOH를 씻어내었다. 초기 중금속(Pb) 농도는 50, 100, 250, 500 및 1000 mg/l였으며, 흡착시간은 2시간이었다.

중금속의 흡착량은 $q = \frac{V(C_i - C_f)}{M}$ 로 나타내

었다. 여기서, q는 중금속의 흡착량(mg Pb/g biomass), V는 용액의 부피(l), C_i와 C_f는 각각 초기와 최종 중금속 농도(mg/l), M은 생물흡착제의 건조 무게(gbiomass)이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착 평형

시간 변화에 따른 고마리, 미나리 및 생이가래의 Pb 흡착 특성을 알아보기 위해 초기 Pb 농도, 250mg/l에서 흡착시키고 시간에 따른 농도변화를 측정하여 결과를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서 보듯이 3가지 식물 모두 1시간 내에 흡착 평형에 도달하였다. 생이가래의 최

대 흡착량은 약 150mg Pb/g biomass로서 가장 높았고, 미나리 및 고마리는 135mg Pb/g biomass로 나타나 생이가래의 최대 흡착량이 가장 높았다. 정확한 것을 알 수 없지만 미나리와 고마리는 정수식물이고 생이가래는 부수식물⁹⁾이기 때문에 식물의 구조와 관련있는 것으로 사료되었다. 이후의 흡착 실험에서는 흡착 시간을 1시간으로 하여 실험을 수행하였다.

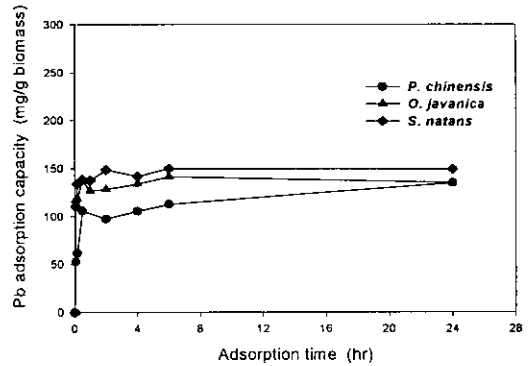


Fig. 1. Time course on adsorption capacity of Pb by plants.

Pb는 2가 양이온으로서 생물흡착제에 음이온으로 존재하는 carboxyl, amino, phosphate, sulfate 및 hydroxyl 등의 작용기에 아래와 같이 화학적 결합을 하게 된다.¹⁰⁾



여기서, B : 생물흡착제 내 흡착 site
위의 반응을 비가역 3차 기초반응으로 가정하여 속도 식을 표현하면¹¹⁾,

$$\frac{d(B)}{dt} = -k'[B]^2[Pb] \quad (2)$$

여기서, k' : 반응속도 상수
[B] : 생물흡착제 내 흡착할 수 있는 site 수
[Pb] : Pb 이온 수

Pb의 흡착과정에서 생물흡착제 내 흡착 site는 Pb 이온 수에 비해 매우 적어 시간변화에 따른 농도 변화를 무시할 수 있으므로 상기 (2)식에서 [Pb]항을 상수로 표현하여 유사 2차 비가역 반응으로 가정할 수 있다. 또한 생물흡착제 내 흡착할 수 있는 site, [B]는 전체흡착 site, [B₀]에서 t 시간 후 Pb 이온과 흡착되어 있는 site, [B_t]를 뺀 값으로 표현할 수 있으므로 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{d(B_0 - B_t)}{dt} = -k'([B_0] - [B_t])^2, \quad \frac{d(B_t)}{dt} = k'([B_0] - [B_t])^2 \quad (3)$$

(3)식을 흡착 용량으로 표현하면,

$$\frac{dq_t}{dt} = k'(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

여기서, k : 반응속도 상수

q_e : 생물흡착제 내 평형 흡착 용량 (mg Pb/g biomass)

q_t : t 시간 후 흡착 용량 (mg Pb/g biomass)

(4)식을 변수 분리하면

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (5)$$

$q_e - q_t = Q$ 로 취환하여 t=0에서 t=t의 구간에서 적분하여 정리하면,

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

t = 0인 초기 조건에서 $h = kq_e^2$ 라고 하면, (6)식은

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

으로 표현할 수 있다. Fig. 1의 결과를 (7)식으로 선형화하여 Fig. 2에 도시하였고, 그 상수값은 Table 1에 나타내었다.

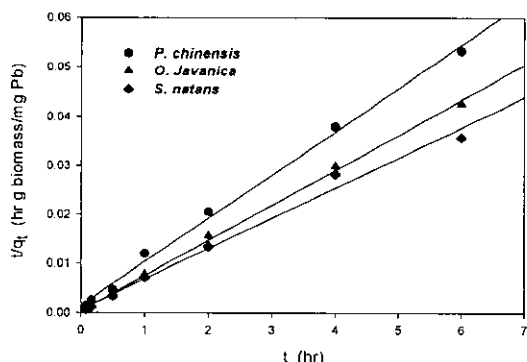


Fig. 2. The adsorption kinetics of Pb ion onto plants.

Table 1. The values of predicted q_e , k, h and r^2 for Pb ion from plants

	q_e (mg Pb/g)	h (mg Pb/g/hr)	k (g/mg Pb/hr)	r^2
P. chinensis	113.6	588	0.0456	0.996
O. javanica	140.8	2000	0.1008	0.998
S. natans	163.9	1250	0.0465	0.989

Fig. 2와 Table 1에서와 같이 세 종류의 식물 모두 상관계수(r^2)가 0.9 이상으로 나타나 가정한 유사 2차 비가역 반응식에 잘 부합되었으며, 식에 의해 예측된 평형 흡착용량과 Fig. 1에서의 결과가 비슷한 값을 나타내어

생이가래에 대한 Pb 흡착용량이 가장 높은 것으로 나타났다. 그러나 반응 초기 속도(h)를 보면 미나리가 2000 mg Pb/g biomass/hr으로 가장 빨리 흡착이 이루어짐을 알 수 있었으며, 생이가래와 고마리가 각각 1250 및 588 mg Pb/g biomass/hr의 속도로 흡착이 이루어졌다.

3.2. pH 변화

중금속 용액의 pH가 변하면 중금속 생물 흡착시 용존되어 있는 수소 이온과 수산화 이온의 영향으로 흡착량에 변화가 생긴다. 따라서 본 연구에서도 식물들의 중금속 흡착시 pH에 따른 흡착량 변화를 알아보기 위해 250 mg/l의 Pb 용액을 0.1 N HCl과 0.1N NaOH로 pH를 2~5까지 변화시켜 흡착실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. pH 5 이상에서는 Pb가 Pb(OH)₂ 형태의 흰색 침전이 형성되어 침전에 의한 중금속 제거와 생물 흡착에 의한 중금속 제거를 구별할 수 없어 실험을 수행하지 않았다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 pH가 낮아질수록 미나리 및 생이가래는 흡착량이 크게 감소하였으나 고마리의 경우에는 비교적 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 이에 대한 연구가 더 필요하다고 사료되었다.

흡착량에서는 pH 5에서 생이가래가 가장 높았지만 pH 2에서는 고마리가 가장 높은 것으로 나타나 수소 이온 농도가 높은 영역에서는 고마리를 생물흡착제로 사용하는 것이 효과적임을 알 수 있었다. pH가 낮을 때는 과량으로 존재하는 수소이온들과 Pb²⁺이온과의 경쟁 흡착 관계에 있고, 또한 강산의 조건에서 생물흡착제의 표면에 있는 수산화기나 카르복시기 등의 중금속이 흡착할 수 있는 작용기들이 많이 파괴가 되기 때문에 흡착량이 감소한 것으로 사료되었다.¹⁰⁾

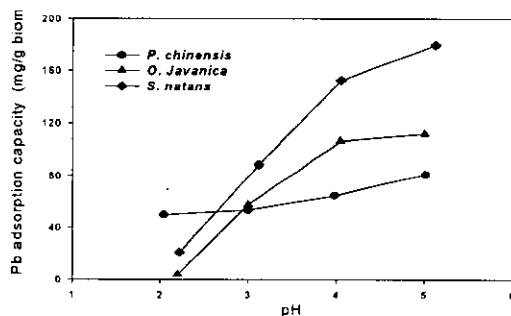


Fig. 3. Effect of pH on adsorption capacity of Pb by plants.

3.3. 경금속 또는 중금속 혼합 용액에서 Pb의 선택성
중금속이 포함된 폐수에는 Ca나 Mg 등의 경금속들이 존재하는데, 중금속 제거 공정에서 중금속만을 선택적으로 제거하지 못하고 경금속들이 함께 제거된다면 효율이 급격하게 감소하게 되는 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 경금속 존재시 중금속만을 선택적으로 제거할 수 있는지 확인할 필요가 있다.

Fig. 4는 Pb 이온과 Ca 및 Mg 등의 경금속들이 함께 존재할 때 고마리의 선택적 흡착성능을 실험한 결과가

다. 경금속이 존재하지 않고 Pb가 250mg/l 존재할 경우 흡착량이 90mg Pb/g biomass 이었으나, Ca 및 Mg가 존재함에 따라 Pb 흡착량이 점차 감소하여 경금속들이 각각 250mg/l씩 존재할 때 60mg/g biomass로서 33%정도 감소하였다. 그러나 경금속은 전혀 흡착되지 않는 것으로 나타나 독성 중금속인 Pb만을 선택적으로 제거할 수 있다는 것을 알 수 있었다. Solution 2, 3 및 4에서 보면 Ca 및 Mg가 초기 투입 농도 보다 최종 용액의 농도가 더 높아 흡착량이 음의 값으로 나타났는데, 이는 초기 고마리에 함유되어 있던 경금속과 Pb가 이온교환이 이루어지면서 경금속 이온이 빠져 나온 것으로 사료되었으며, 경금속의 농도가 높아질수록 Pb 흡착량이 감소하는 것은 고농도로 존재하는 경금속들이 Pb의 흡착을 방해하는 inhibitor 작용을 하는 것으로 사료되었다.

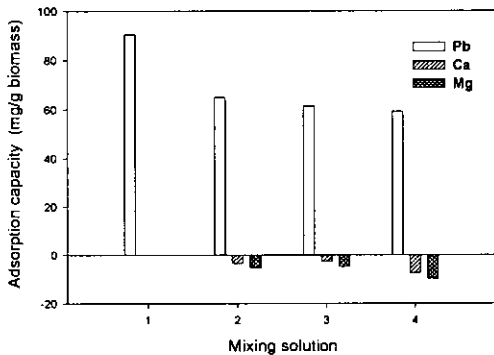


Fig. 4. Effect of Ca and Mg ions on adsorption capacity of Pb in *P. chinensis*.
 Solution 1. Pb:Ca:Mg = 250:0:0mg/l
 Solution 2. Pb:Ca:Mg = 250:50:50mg/l
 Solution 3. Pb:Ca:Mg = 250:100:100mg/l
 Solution 4. Pb:Ca:Mg = 250:250:250mg/l

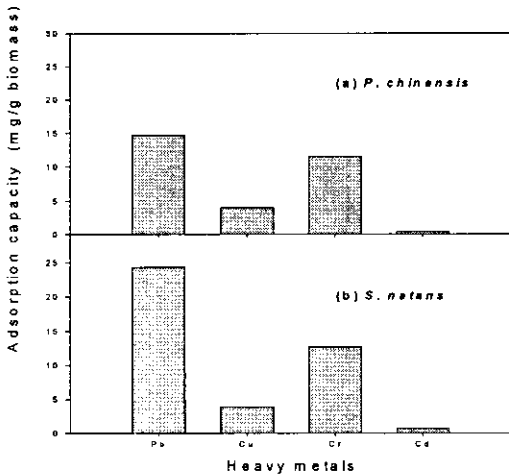


Fig. 5. Selective adsorption capacity of Pb by plants.

각 수생식물들의 Pb 단일 용액이 아닌 Pb, Cu, Cr 및 Cd 혼합용액에서 흡착 특성을 고찰하기 위해 각 중금속

이 100mg/l씩 들어있는 혼합용액에서 고마리 및 미나리에 대한 Pb 흡착 실험을 수행한 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 두 식물 모두 혼합용액에서 Pb>Cr>Cu>Cd 순으로 흡착하여 Pb에 대한 선택성이 있는 것으로 나타났으나, 흡착량은 단일 용액으로 존재할 때보다 크게 감소하였으며, Cd는 거의 흡착되지 않는 것으로 나타났다.

3.4. 생물흡착제 전처리

생물흡착제의 Pb 흡착 성능을 향상시키기 위해 0.1N NaOH 용액에 하루동안 방치한 고마리를 이용한 흡착실험을 수행하여 Fig. 6에 도시하였다. NaOH를 이용하여 전처리한 경우 흡착량이 144mg Pb/g biomass로서 하지 않은 경우보다 30% 증가하는 것으로 나타났다. Fourest 등¹³⁾도 미생물을 이용한 Zn의 흡착시 NaOH로 전처리한 경우 그 흡착량이 증가한다고 발표하였고, 안 등⁶⁾ 또한 *S. cerevisiae*의 Pb 흡착시 NaOH 전처리후에 흡착량이 1.5배 증가한다고 발표하였다. 이는 중금속 흡착에 있어 중요한 작용기의 하나인 수산화기가 NaOH 처리로 인해 생물흡착제에 첨가되었기 때문이라고 사료되었다.

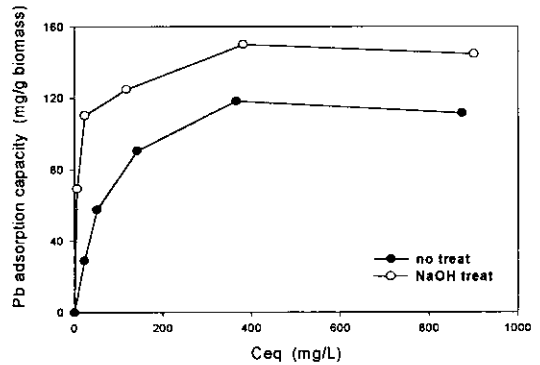


Fig. 6. Adsorption capacity of Pb by *P. chinensis* treated with NaOH.

4. 결론

수질 및 토양오염을 유발시키는 중금속을 제거하기 위하여 고마리, 미나리 및 생이가래 등의 식물을 이용한 생물흡착 실험을 수행한 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 흡착 평형에는 3가지 식물 모두 1시간 내에 도달하였으며 초기 Pb농도 250mg/l에서, 생이가래의 최대 Pb 흡착량이 150mg Pb/g biomass로서 가장 높았다. Pb 흡착 현상은 유사 2차 비가역 반응식에 잘 부합되었으며, 초기 흡착속도는 미나리가 2000mg Pb/g biomass/hr로 가장 높게 나타났다.
2. pH를 2~5까지 변화시켰을 때 미나리 및 생이가래의 Pb 흡착량은 낮은 pH에서 큰 폭으로 감소하였으나, 고마리는 pH 영향을 적게 받아 낮은 pH 영역에서도 높은 흡착량을 유지하였다.
3. Ca와 Mg 등의 경금속이 존재할때도 독성 중금속

인 Pb만을 선택적으로 제거하는 것이 가능하였으며, Pb, Cu, Cr 및 Cd 혼합용액에서의 선택성은 Pb>Cr>Cu>Cd 순으로 나타났다.

4. 고마리의 흡착성능을 향상시키기 위해 NaOH로 전 처리한 경우 흡착량은 1.3배 증가하였다.

참 고 문 헌

- 1) 안주성, 전효택, 손아정, 김경웅, 1999, 구봉금은광산 주변지역의 비소 및 중금속에 의한 환경오염과 비작물의 흡수특성, 한국자원공학회지, 36, 159-169.
- 2) 이영환, 정문호, 1989, 금속과 사람, 신광출판사(한국학술진흥재단 번역총서 167)
- 3) Thomas, E. and P. Drew, 1989, Metal finishing and processing, WPCF, 61(6)
- 4) Volesky, B., 1990, Biosorption of Heavy metals, CRC Press
- 5) Leusch, A., Z. Holan, and B. Volesky, 1995, Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, J. Chem. Tech. Biotechnol, 62, 279-288.
- 6) 안갑환, 서근학, 1996, Saccharomyces cerevisiae에 의한 Pb 생체흡착, Korean J. Biotechnol. Bioeng., 11(2), 173-180.
- 7) Dushenkov, V., P. Nanda Kumar, H. Motto and I.

- Raskin, 1995, Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams, Environ. Sci. & Technol, 29, 1239-1245.
- 8) Nanda Kumar, P., V. Dushenkov, H. Motto and I. Raskin, 1995, Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils, Environ. Sci. & Technol, 29, 1232-1238.
- 9) 환경부, 1999, 사람과 생물이 어우러지는 자연환경의 보전·복원·창조기술의 개발 (도시지역의 효율적인 생물서식공간 조성기술 개발), 1권, 350-560.
- 10) Keifer, E., L. Sigg and P. Schosseler, 1997, Chemical and spectroscopic characterization of algae surfaces, Environ. Sci. & Technol., 31(3), 759-764.
- 11) Fogler, H. S., 1986, Elements of chemical reaction engineering, Prentice-Hall Inc.
- 12) Guibal, E., C. Roulph and P. Cloirec, 1992, Uranium biosorption by a filamentous fungus Mucor Miehei pH effect on mechanisms and performances of uptake, Wat. Res., 26(8), 1139-1145.
- 13) Fourest, E. and J. Roux, 1992, Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products : mechanisms and influence of pH, Appl. Microbiol. Biotechnol., 37, 399-403.