



ORIGINAL PAPER

원저

맥반석을 이용한 중금속과 악취물질 / nitrophenol의 제거

전철학, 윤성일, 김은숙, 석미수*, 이성택

한국과학기술원 생물과학과, (주)아론섬유*
(2001년 4월 27일 접수, 2001년 5월 28일 채택)

Removal of heavy metal and Hydrogen sulfide / Nitrophenol using Mackban-stone

Zhe-Xue Quen, Cheng-Ri Yin, Yin-Shu Jin, Mi-Soo Seok*, Sung-Taik Lee

Dep. of Biological Sciences, Korea Advanced Institute of Science and Technology
Aron Textiles Co., Ltd.*

ABSTRACT

Mackban-stone effectively removed heavy metals, such as Fe, Cu, Cd, and Zn, with best removal of Fe and Cu. And the removal of heavy metals related with ion exchange of Ca. Mackban-stone is also an efficient deodorant of hydrogen sulfide and ammonia and inhibited the growth of *E. coli*. The degradation rate of 4-nitrophenol by *Nocardiooides* sp. PNP101 and 2,4-dinitrophenol by Strain CJ1 and *Rhodococcus* sp. DNP 505 are increased by Mackbane-stone.

Key words : Mackban-stone, Heavy metal, Hydrogen sulfide, Nitrophenol

초 록

맥반석은 용액중의 철, 구리, 카드뮴과 아연 등 중금속 이온에 대해 제거효과를 나타냈으며, 그 중에서도 철과 동 의 제거가 가장 뚜렷하였다. 이런 중금속의 제거는 맥반석에 포함되어 있는 칼슘 등 금속과의 이온교환에 의해 이루 지는 것으로 나타났다. 맥반석은 황화수소와 암모니아 등 악취물질에 대해서도 뚜렷한 제거효과가 있으며 *E. coli*에 대해 항균효과가 있는 것으로 나타났다. 그리고 *Nocardiooides* sp. PNP101를 이용한 4-nitrophenol의 분해와 Strain CJ1과 *Rhodococcus* sp. DNP 505를 이용한 2,4-dinitrophenol의 분해를 뚜렷하게 촉진하는 것으로 나 타났다.

핵심 용어 : 맥반석, 중금속, 황화수소, 나이트로페놀

1. 서 론

맥반석은 화강암류 중의 석영암반에 속하는 암석으 로 알칼리 장석과 석영을 주성분으로 하고 있으며 구 성물질 및 외관상으로 화강암반에 매우 유사한 암석 이다. 외관은 옅은 황록색 또는 담회색의 석기속에 흰 장석의 반정과 회색을 띠는 석영의 결정이 흩어져 있

어서 그 명칭과 같이 보리밥과 유사한 외관을 띠고 있 다. 맥반석은 석영반암, 장석반암류에 속하는 반심성 암으로서 함유된 장석은 $KAlSi_3O_8$, $NaAlSi_3O_8$, $CaAl_2Si_2O_8$, $MgAl_2Si_2O_8$ 등의 화학조성으로 그 중 SiO_2 는 SiO_4 의 정사면체가 3차원의 입체구조를 갖는 규산염 광물로서 SiO_4 사면체와 AlO_4 사면체가 상호 1 개씩 산소원자를 공유하여 결합한 권상구조의 결정격

자를 가지고 있는 것으로 알려져 있다.

맥반석은 현재 법정광물이 아니므로 정부의 공인 통계가 없으며 매장상태에 대한 연구도 미약한 실정이다. 한국식품개발연구원에서 지질도 분석에 의거하여 국내 맥반석의 매장실태를 예측한 결과에 따르면, 우리나라의 맥반석 분포지역은 주로 경상남, 북도 내륙의 도계계지역에 밀집해 있고 부산에서 해남에 이르는 지역에 널리 분포되어 있으며, 전라남도의 순천, 광양, 여천, 여수 등지와 전라북도의 부안, 순창 등지를 중심으로 분포되어 있다. 분포 총면적은 5,615km²에 달하는데 지역별 분포를 보면 경상남도가 2,081km²로 가장 많은 분포면적을 나타내고 있다.

보고된 맥반석의 효능을 보면, 다공성에 의한 흡착작용(탈취), 미네랄 용출 특성, 수질의 조절 등을 들 수 있다. 이러한 효능들을 바탕으로 음료수 수질정화, 목욕용수, 탈취용 등으로 사용되고 있으며 그 밖에 화장품용, 담배필터, 연고약, 원적외선 이용 등의 용도로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

맥반석의 작용 메카니즘은 아직 완전히 밝혀지지 않았지만 맥반석에 관한 연구는 국내에서도 적지 않게 이루어졌다. 진갑덕 등¹⁾은 미네랄 용출특성과 Pb, Cu, Cd 등 중금속 이온에 대한 제거능 연구를 수행한 바 있다. 또한 이런 중금속 제거는 방치시보다 교반시에 우수하며 평형에 도달하는 시간도 양호하다고 한다²⁾. 작물의 재배에 관해서도 연구된바 있는데 채소 발아에는 효과가 없지만 옥모 시에는 생육을 뚜렷하게 촉진한다고 한다³⁾. 그리고 이영운⁴⁾은 유항물질의 흡착에 있어서, 용액의 pH가 증가함에 따라 유항물질인 benzyl acetate의 평형흡착량은 증가하고

phenylethyl alcohol은 감소하는 경향이 있다고 하였다.

최근 환경오염이 날로 심각해지고 있는 상황에서 활성탄 외에 zeolite, ceramic 등 맥반석과 비슷한 성분을 가진 물질을 이용하여 악취나 중금속 및 유기 독성 물질을 제거하기 위한 연구도 활발히 이루어지고 있다. 임홍 등⁵⁾의 연구에 따르면, zeolite에 의한 중금속 이온의 흡착속도는 Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II) 순위라고 한다. 또한, zeolite에 의한 Cd의 흡착반응은 용액중에 공존하는 Cu와 Zn에 의해 저해를 받으며 pH 5-6에서 제거율이 가장 우수하다고 한다⁶⁾. 그 외, 김면섭⁷⁾은 bentonite의 화학적 처리에 의한 흡착력 개선을 위해 methylene blue 흡착력을 조사했으며 김종택 등⁸⁾은 천연비석의 CH₃OH, CH₄에 대한 흡착 실험도 수행하였다.

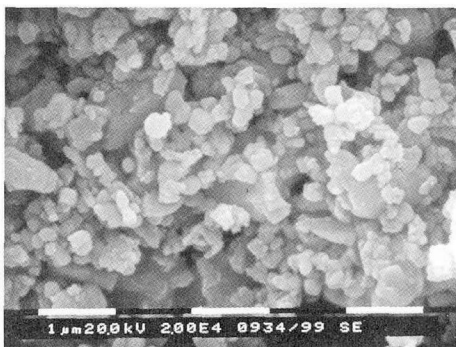
본 연구에서는 우리나라에서 널리 매장되어 있는 국내 맥반석을 중금속, 황화수소 등 악취물질 및 유기 독성물질의 제거에 유용하게 이용할 수 있는 가능성을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

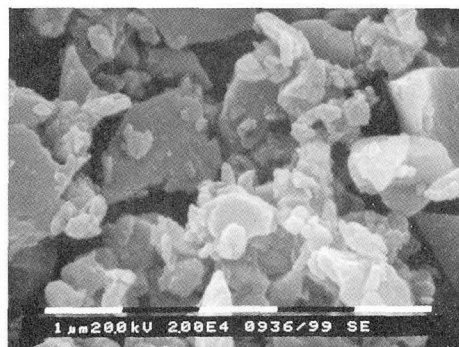
2.1 실험재료

맥반석 원료(분말)는 (주)아론섬유에서 제공한 것으로서 3차중류수로 2~3번 세척하고 105℃에서 건조한 후 사용하였다. 맥반석의 입자의 특성을 관찰하기 위해 주사현미경(SEM)사진을 찍었다(Fig. 1).

(Fig. 1)에서 볼 수 있듯이 본 실험에서 사용한 맥반석 분말은 활성탄 분말에 비해 크기가 작고 균일하였다.



(A)



(B)

(Fig. 1) SEM micrograph (×20,000) of mackban-stone (A) and activated carbon (B).

2.2 중금속의 흡착제거

중금속용액은 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $ZnCl_2$, $CdCl_2 \cdot H_2O$ 를 물에 용해시켜 만든 stock solution을 희석하여 사용하였다. 100ml 플라스크에 Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 이 각각 0.5mM 함유된 용액 20ml를 넣고 맥반석 분말을 각각 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0g을 첨가하였다. 150rpm에서 24시간동안 shaking한 후 상등액 일정량을 채취하여 3000rpm에서 10분간 원심분리한 후 각 중금속이온의 농도를 측정하였다.

또 중금속흡착과 맥반석에 포함된 금속이온과의 이온교환관계를 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 수행하였다. 50ml 플라스크에 Cu용액 20ml를 넣고 맥반석 분말을 각각 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0g을 넣어 30℃, 150rpm에서 진탕하였다. 24시간 후 상등액을 일정량 채취하여 위와 같은 방법으로 용액중의 Cu^{2+} 와 Ca^{2+} 의 농도를 측정하였다.

2.3 황화수소 및 암모늄의 제거

황화수소의 실험에서는 2개의 125ml 혈청병에 물 30ml를 각각 넣고 하나에는 맥반석(분말) 3g을 넣고 다른 병은 control로 맥반석을 첨가하지 않았다. 2%(v/v)의 황화수소 가스를 각각 1ml씩 주입하고 시간에 따른 황화수소의 농도변화를 분석하였다.

암모늄 이온의 제거실험에서는 100ml의 플라스크에 5g의 맥반석과 963ppm의 황산암모늄용액 40ml를 넣고 교반하면서 10분, 30분, 90분에 sampling하여 암모늄의 농도를 측정하였다.

2.4 독성물질의 생물학적 분해에 미치는 효과

Nitrophenol을 잘 분해하는 *Nocardioides* sp. PNP101, *Rhodococcus* sp. DNP505와 Strain CJ1를 이용하여 4-nitrophenol(4-NP)과 2,4-

dinitrophenol(2,4-DNP)를 분해하면서 맥반석의 영향을 관찰하였다. 먼저 50ml minimal salt medium에 130ppm 4-NP(혹은 2,4-DNP) 용액을 넣은 후, 0.25g의 autoclave한 맥반석 가루를 첨가하였다. 4-NP의 경우에는 *Nocardioides* sp. PNP101, 2,4-DNP의 경우에는 *Rhodococcus* sp. DNP505와 Strain CJ1를동일한 양으로 첨가하고 30℃, 150rpm에서 배양하면서 시간에 따른 용액중의 4-NP와 2,4-DNP의 농도변화를 관찰하였다.

2.5 대장균의 성장에 미치는 영향

*E. coli*의 배양배지는 1L의 배지에 glucose 2g, $(NH_4)_2SO_4$ 1.06g, $MgSO_4$ 0.1g, KCl 0.74g, K_2HPO_4 2g, $FeSO_4$ 1.6mg, trace elements 1mg를 첨가하여 제조하였다. 250ml 플라스크에 앞에서 제조한 배지 100ml를 넣고 미리 멸균한 맥반석, 운모와 항균제를 각각 0.5g씩 첨가하였다. *E. coli*를 접종하고 30℃, 150rpm에서 배양 후, 배양액중의 *E. coli* 수를 평판계수법으로 측정하였다. 실험에서 사용한 맥반석, 운모, 항균제 시료는 (주)새한에서 제공한 것으로 특성은 [Table 1]에 나타내었다.

2.6 분석방법

중금속 이온의 농도는 유도결합 플라즈마 방출 분광 분석기(Inductively coupled plasma emission spectrophotometer, ICPS-1000Ⅲ(SHIMADZ))를 이용하여 측정하였으며 4-Nitrophenol, 2,4-dinitrophenol는 400nm와 358nm에서 각각 흡광도(Beckman DU68 spectrophotometer)를 측정하는 방법으로 측정하였다. 황화수소의 농도는 gas chromatography(Donam 6200, 18" Super Q, 80/100 teflom column, FPD)를 이용하여 분석하였고 암모늄의 농도는 Kjeldahl법으로 측정하였다.

[Table 1] Characteristics of Macban-stone, Mica, and Betacide

Materials	size	Main Component	Color
Macban-stone	0.5 μ m	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Na Mg, Ca, K	grey or pink
Mica	0.5 μ m	-	white
Betacide	0.5 μ m	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Zn Ag, Na	milk white

3. 결과 및 고찰

3.1 중금속 이온의 제거

일반적으로 사용되고 있는 중금속의 처리방법은 Ferrite법으로서 중금속 폐액에 $FeSO_4$ 를 넣어 녹인 후 NaOH를 첨가하여 pH를 9~10으로 한 다음 공기를 통과시켜 주면서 2~3시간 반응시킨다. 중금속은 여기서 생성된 침전물과 반응을 일으켜 제거된다. 그러나 Ferrite법은 시약 및 설비 등 경제적 측면과 2차 오염을 고려할 때 개선되어야 할 점이 많다. 그러므로 국내에 풍부한 매장량을 갖고 있는 맥반석을 이용하면 상술한 문제점들을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 pH와 BOD를 저하시키는 기능도 있어 최소의 비용과 좋은 처리효과라는 일석이조의 결과를 얻을 수 있다.

맥반석에 의한 중금속의 제거실험에서는 철, 동, 아연, 카드뮴과 망간 등 모든 중금속이 서로 다른 정도로 흡착 제거되었는데 그 중에서 철과 동의 제거가 가장 뚜렷하였으며 그 다음 아연과 카드뮴이고 망간은 가장 적은 제거율을 보였다. 흡착량은 철, 동은 25 mmol/kg, 카드뮴, 아연은 6.7 mmol/kg, 망간은 3.0 mmol/kg으로 나타났다(Fig. 2). 중금속에 대한 제거효과가 있는 것으로 미루어 지하수 및 상수처리 용으로의 효과가 기대되며, 미네랄 용출 등 효과는 기존의 맥반석 정수기의 이용 및 개발에 과학적 근거를 제공한다.

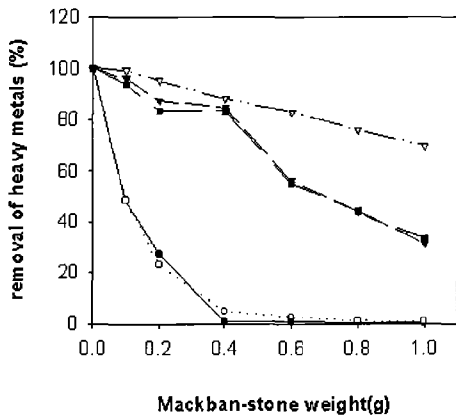
우리나라는 경상남, 북도를 중심으로 맥반석이 널리 분포되어 있으며 맥반석의 성분은 지방에 따라 약간의 차이가 있다. 홍성율⁹⁾의 분석에 의하면 맥반석에는

SiO_2 61.08%, Al_2O_3 17.98%, CaO 4.85%, Na_2O 3.80%, MgO 1.62% 포함되어 있다. 맥반석에 의한 중금속의 제거는 맥반석에 포함된 상술한 금속이온과의 이온교환에 의해 일어날 가능성이 큰 것으로 사료된다. 이런 특성을 규명하기 위해 본 연구에서는 Cu^{2+} 의 흡착량과 상술한 금속이온의 용출량과의 관계를 알아보았다. 결과, 맥반석 질량의 증가에 따라 단위질량당 Cu^{2+} 이온의 흡착량은 감소하였지만 (Fig. 3)에서 볼 수 있듯이, Cu^{2+} 의 흡착량과 Ca^{2+} 의 방출량은 선형관계를 나타냈으며 Cu^{2+} 의 제거량은 Ca^{2+} 의 방출량의 약 2배 정도임을 알 수 있었다. 이것은 Cu^{2+} 의 흡착의 일부는 Ca^{2+} 과의 이온교환으로 이루어짐을 말해주고 있다.

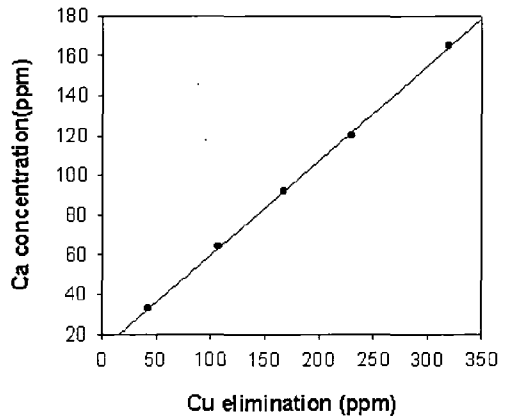
3.2 황화수소와 암모늄 이온의 제거

맥반석에 의한 황화수소 제거능력을 C/Co-Time 그래프로 나타내듯이, 황화수소의 맥반석에 의해 매우 빠른 속도로 제거되었는데, 초기 1ml 주입된 황화수소는 10분이 경과하여 완전히 제거되었다. 다시 1ml의 황화수소를 주입하였는데 10분내에 약 50%의 황화수소가 제거됨을 볼 수 있었다(Fig. 4). 초기 2ml의 황화수소를 주입하였을 경우에는 완전히 제거되는데 약 20분이 소요되었다(data not shown).

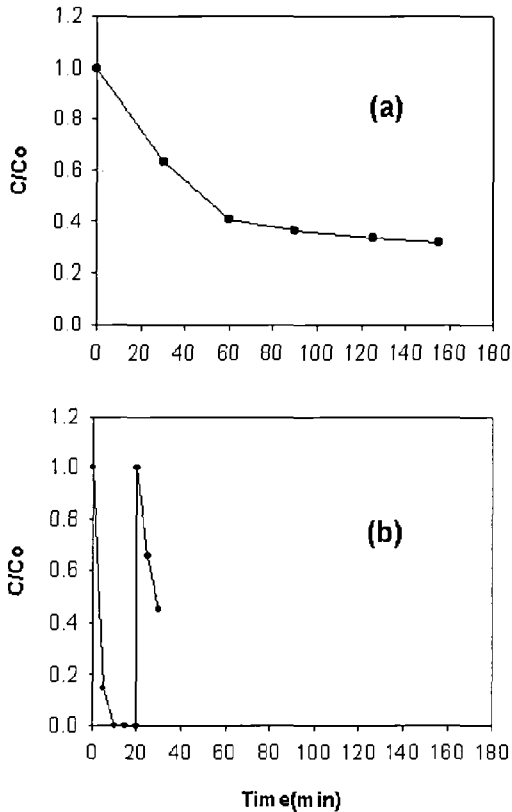
맥반석은 암모늄이온에 대해서도 뚜렷한 제거효과를 나타내었는데, 이런 제거효과는 초기 암모늄이온의 농도와 관계없이 10분내에 일어났고 그 이후로는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 맥반석이 첨가되지 않은 경우에는 농도변화가 거의 없는 것으로 나타났다.



[Fig. 2] Adsorption of heavy metals by Macban-stone. (●) Fe, (○) Cu, (▼) Zn, (▽) Mn, (■) Cd.



[Fig. 3] Increase of Ca^{2+} concentration with Cu^{2+} elimination by Macban-stone.

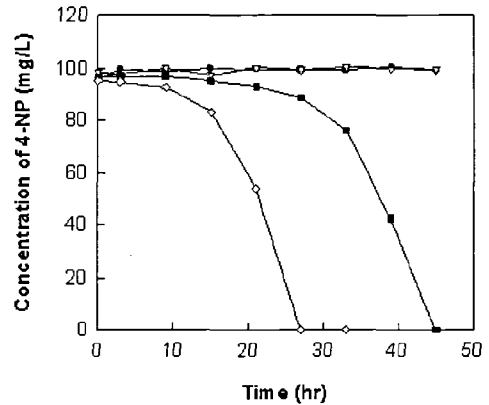


[Fig. 4] Removal of hydrogen sulfide by Macban-stone (a) control, (b) Macban-stone.

황화수소와 암모늄이온에 대한 맥반석의 이와 같은 제거효과는 맥반석이 약취제거에서 광범위하게 이용 가능함을 말해준다.

3.3 독성물질의 생물학적 분해에 미치는 효과
일반적으로 유기독성물질을 생물학적 방법으로 제거할 때 이런 유기독성물질들이 일정한 농도까지 분해한 후 농도가 더 감소하지 경우가 많다. 생물학적 분해의 이런 단점을 극복하고 유기독성물질을 완전히 분해하기 위하여 맥반석을 첨가하여 독성물질들이 맥반석 표면에 농축시키고 이것을 미생물이 분해하여 훨씬 낮은 농도까지 제거하려고 시도하였다. 본 연구에서는 *Nocardioides* sp. PNP101를 이용한 4-NP의 분해와 Strain CJ1과 *Rhodococcus* sp. DNP 505를 이용한 2,4-DNP의 분해에서 맥반석을 첨가하고 독성물질의 농도변화를 관찰하였다.

결과, 예상했던 것과는 달리 맥반석에 의한 상술한



[Fig. 5] Effect of Macban-stone on the degradation of 4-NP by *Nocardioides* sp. PNP101. (●) control, (▽) Macban-stone, (■) *Nocardioides* sp. PNP101, (◇) Macban-stone and *Nocardioides* sp. PNP101.

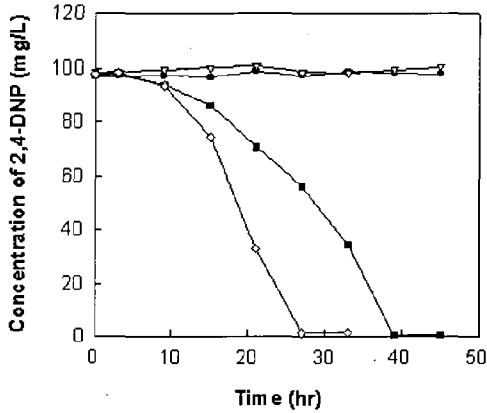
유기 독성물질의 흡착은 이루어지지 않았다. 그러나 이런 유기독성물질의 분해는 맥반석에 의해 뚜렷하게 촉진되는 것으로 나타났다. *Nocardioides* sp. PNP101를 이용한 4-NP의 분해에서는 맥반석이 첨가되지 않은 경우에 약 100ppm의 4-NP를 분해하는데 46시간이 소요된 반면, 맥반석이 첨가된 경우에는 27시간밖에 소요되지 않았다[Fig. 5].

이것은 맥반석의 첨가가 미생물의 activity를 높여 주었다는 것을 말해준다. Strain CJ1과 *Rhodococcus* sp. DNP 505의 경우에도 비슷한 결과를 보였다. *Rhodococcus* sp. DNP 505에서는 맥반석이 첨가되지 않은 경우에 약 100ppm의 2,4-DNP를 분해하는데 38시간이 소요된 반면, 맥반석이 첨가된 경우에는 27시간밖에 소요되지 않았다[Fig. 6]. 마찬가지로 Strain CJ1에서는 맥반석이 첨가되지 않은 경우에 33시간이 소요된 반면, 맥반석이 첨가된 경우에는 21시간밖에 소요되지 않았다[Fig. 7].

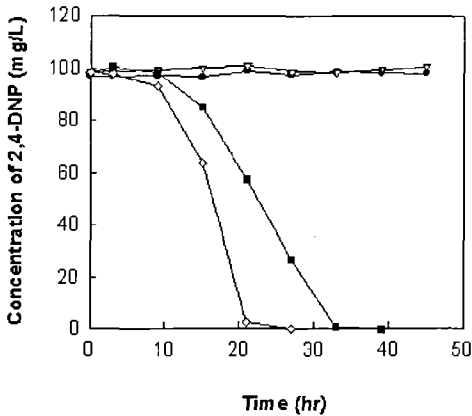
맥반석의 이런 특성은 맥반석을 독성물질 분해균의 고정화 담체로서 폐수처리에 활용 가능하다는 것을 말해준다.

3.4 항균효과

맥반석의 항균효과를 관찰하는 실험에서는 맥반석이 *E. coli*에 대해 항균효과가 있는 것으로 나타났다[Fig. 8]. 특히, 분홍색(새한) 맥반석은 운모나 항균제보다도 더 뚜렷한 항균효과를 나타내었다. 즉, 항균효



[Fig. 6] Effect of Macban-stone on the degradation of 2,4-DNP by *Rhodococcus* sp. DNP505. (●) control, (▽) Macban-stone, (■) *Rhodococcus* sp. DNP505, (◇) Macban-stone and *Rhodococcus* sp. DNP505.

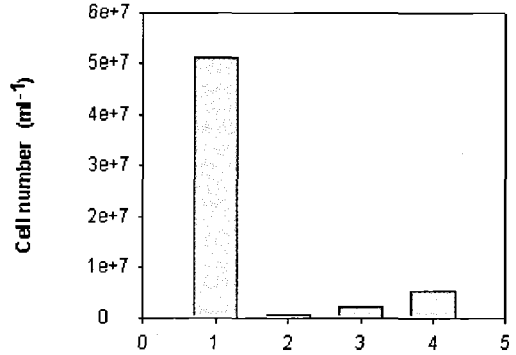


[Fig. 7] Effect of Macban-stone on the degradation of 2,4-DNP by strain CJ1. (●) control, (▽) Macban-stone, (■) strain CJ1, (◇) Macban-stone and strain CJ1.

과는 맥반석>은모>항균제의 순으로 강하였다. 맥반석의 이런 항균특성은 맥반석을 첨가한 제품의 항균효과, 식품의 신선도 유지, 탈취 등 여러 가지 면에서 활용 가능성을 뒷받침해 주고있다.

4. 결론

본 연구에서는 맥반석의 흡착효과, 유기 독성물질의 분해에 미치는 영향 및 항균효과에 관한 실험을 통하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.



[Fig. 8] The growth of *E. coli* in Macban-stone, Mica, and Betacide. (1) control, (2) Macban-stone, (3) Mica, (4) Betacide.

1. 맥반석은 용액중의 철, 구리, 카드뮴과 아연 등 중금속 이온에 대해 제거효과를 나타냈으며 그 중에서도 철과 동의 제거가 가장 뚜렷하였다.

2. 맥반석에 의한 중금속의 제거는 이온교환에 의해 이루어지며 동에 대한 흡착은 맥반석중의 칼슘 이온의 용출과 선형관계를 갖고 있는 것으로 나타났다.

3. 맥반석은 암모늄이온과 황화수소 등 악취물질에 대해서도 뚜렷한 제거효과가 있는 것으로 나타났다.

4. 맥반석은 *Nocardioides* sp. PNP101를 이용한 4-nitrophenol의 분해와 Strain CJ1과 *Rhodococcus* sp. DNP 505를 이용한 2,4-dinitrophenol의 분해를 뚜렷하게 촉진하는 것으로 나타났다.

5. 맥반석은 *E. coli*에 대해 뚜렷한 항균효과가 있는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 (주)아론섬유와 2000년 과기부의 21세기 프론티어 연구개발사업의 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 황진봉, 양미옥, 구민선 “노화도산 맥반석의 미네랄 용출 및 중금속 제거 효과(I)”, *Analytical Science & Technology*, 9(2), 210-219(1996).
2. 진갑덕, 이신용, 이스근 “맥반석의 유용성에 관한 연구”, *자원문제연구*, 5, 55-68 (1986).

3. 김희성 “맥반석 처리가 몇가지 채소의 생육과 성분에 미치는 영향”, 서울여자대학교 석사학위논문(1983).
4. 이영운 “맥반석이 유해물질 흡착에 미치는 맥반석이 粒子度, 용액의 pH 및 전해질함량의 영향에 관한 연구”, 중앙대학교 석사학위논문(1983).
5. 임홍, 김용욱 “중금속 폐수처리에 대한 Zeolite의 흡착효과(I)”, J. KSWPRC, 15-22(1989)
6. 김영경, 이정재, 최정 “천연 Zeolite에 의한 Cadmium의 흡착”, J. Environ. Agric., 5(2), 101-105(1986).
7. 김면섭 “영일산 Bentonite의 화학적처리에 의한 흡착력 개선”, 대한화학회지, 16(4), 241-248(1972).
8. 김종택, 손종락, 최원음, 김해원 “천연불석에 관한 연구(천연불석의 화학처리와 흡착능)”, 한국화학회지, 17(5), 331-344(1979).
9. 홍성을 “타이온 공존시 맥반석의 이온 교환능에 관한 연구”, 영남대학교 석사학위논문(1986). ☎