

수생식물을 이용한 중금속 제거에 관한 연구

Removal of Heavy Metals using Aquatic Plant

이상호* · 이인구**

Lee, Sang-Ho · Lee, In-Koo

Abstract

Pistia stratiotes(Water Lettuce) can be applied to remove inorganic pollutants from the wastewater for the advanced treatment. This study attempts to remove heavy metals from the secondary treated wastewater. Three different initial concentrations of heavy metals were applied as 0.5, 1.0 and 1.5 mg/L for Lead(Pb) and Chromium(Cr(VI)). In addition, the removal efficiency for the mixture of Lead and Chromium was also observed. The removal efficiency of Pb was in the range of 41.0~72.0% for Pb and it was in the range of 25.0~30.0% for Cr(VI) by *Pistia stratiotes*. The plants placed in static systems were able to remove the heavy metals in a few days of exposure. However, it was observed that the heavy metals affected produce phytotoxic effects on plants resulting in inhibition of chlorophyll synthesis, decrease in biomass production, and finally plant necrosis. The removal efficiencies of Pb and Cr(VI) by *Pistia stratiotes* were increased with plant growth.

Keywords : *Pistia stratiotes*, Heavy metal removal, Lead, Chromium, Biomass

요 지

Pistia stratiotes(Water Lettuce)는 고도처리를 위한 폐수로부터 무기오염원 제거에 적용되어질 수 있다. 본 연구는 2차 처리된 폐수로부터 중금속을 제거하기 위하여 시도하였다. 납(Pb)과 크롬(Cr(VI))의 초기 농도를 0.5, 1.0, 1.5mg/L로 각각 다르게 적용되어 졌다. 그 외에 납(Pb)과 크롬(Cr(VI))을 혼합하여 제거효율을 관찰하였다. *Pistia stratiotes*에 의해 납(Pb)은 41.0~72.0%의 제거효율을 보였고 크롬(Cr(VI))은 25.0~30.0%의 제거효율을 보였다. *Pistia stratiotes*는 정지된 상태에서 수일 동안 중금속에 노출되어 중금속을 제거할 수 있었다. 그러나, 중금속은 식물에 독성을 일으켜 엽록소합성을 억제하고 생체량이 감소하면서 결국은 식물의 일부가 사멸하는 것이 관찰되었다. *Pistia stratiotes*에 의한 납(Pb)과 크롬(Cr(VI))의 제거효율은 식물의 성장과 함께 증가하였다.

주요어 : 물상추, 중금속제거, 납, 크롬, 생체량

* 정회원 · 상명대학교 환경공학과 교수

** 상명대학교 대학원 환경공학과 석사과정

1. 서론

우리나라 산업폐수 발생량은 최근의 급속한 산업발달로 인하여 꾸준히 증가하고 있으며 이로 인한 수자원 오염은 날로 심각한 상태에 이르고 있다.^{1~4)} 산업폐수 중에서 유해 중금속을 다량 함유하고 있는 대표적인 도금공장 폐수의 경우 한 성분만이 존재하는 것이 아니라 여러 유해 중금속이 용존 상태로 배출되고 있다. 특히, 도금폐수에 함유된 크롬 및 시안 화합물은 독성이 매우 크므로 인체 및 생태계에 중요한 영향을 미치고 있어^{5~8)} 그 오염방지 대책이 크게 대두되고 있다. 특히 도금폐수에는 여러 유해 중금속이 함유되어 있으므로 수산화물, 황산화물, 탄산염과 함께 침전시키는 공법에 대해 연구가 많이 진행되어 왔으며 1950년대부터 유럽이나 미국에서 화학침전법에 의해 처리되고 있으며, 최근에는 처리방법의 발달로 이온교환법, 활성탄 흡착법, 생물화학적처리 등을 이용하여 중금속을 처리하는 단계에 이르고 있다.^{9~10)}

물속에 존재하는 중금속류는 미량일지라도 수중생물의 먹이연쇄에 체내에 축적됨으로써 어류, 조류, 등 상위 소비자는 물론 최종 소비자인 인간에게 피해를 주고 있다.^{11~13)}

중금속 함유폐수의 경우에는 물리적 방법과 화학적 방법을 이용한 처리방법을 중금속이 함유되지 않은 생활하수의 경우에는 물리적 방법과 생물학적 방법을 이용하여 처리하고 있다.

이런 방법들은 각 단계별로 별도의 공정을 설치하여야 하고 시설유지에 적지 않은 처리비용이 소요되는데 반해 수생식물을 이용한 처리방법은 유기물과 중금속을 동시에 제거할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 폐수 중의 카드뮴과 납을 제거하기 위하여 미나리를 이용한 결과 카드뮴은 34%~74%까지 제거 효율을 보였으며, 납의 경우는 53%~91.5%까지 처리 효율을 나타낸 것으로 보고 되고 있다.¹⁴⁾

본 연구에 이용된 수생식물인 물상추(*Pistia stratiotes*)는 열대와 아열대 지역에서 성장하며 잎이 장미모양으로 배열되어 있다. 이 부상초는 잎이 밝은 초록색이며 끝이 무디고 키가 10cm정도이다. 하얀 수염형태의 뿌리는 길이가 30cm에 달하기도 한다. 또한 그들이 저서 부화 장소의 치어를 위한 은신처로 이용되며 인공조명에서 기르기 쉬운 수초는 아니지만 성공한다면 직경이 2.5cm의 작은 수초를

많이 생산할 수 있고 성숙된 수초에 의해 자연스럽게 생긴 덩굴을 떼어내서 번식을 한다. 커다란 수초는 빛에 타거나 여러 가지 질병이나 박테리아에 의한 감염으로 죽을 수 있고 응축된 작은 물방울이 수초위로 떨어져 수초가 상하는 것을 막기 위해 유리덮개를 덮어주기도 한다.¹⁵⁾ 본 연구는 물상추의 생리적 특성을 이용하여 폐수 중에 함유된 중금속의 농도정도에 따른 중금속 제거 효율을 평가하기 위함이며 농도변화에 따른 물상추의 생체 변화를 판단하기 위함이다.

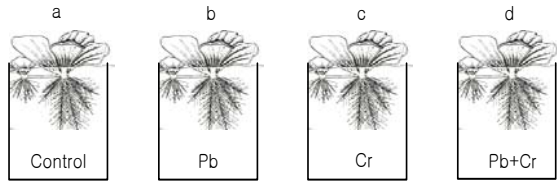
2. 재료 및 방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용된 물상추는 천남성과에 속하는 수생식물로서 하수의 고도처리용으로 사용되고 있는 것을 취하여 수돗물에 48시간 담근 후 실험에 사용하였다. 본 연구에서는 하수에 중금속을 첨가하여 batch type 실험을 수행하였으며 물상추의 성장에 알맞은 여름철인 2001년 8월에 실험하였다. 실험에 사용한 중금속은 1,000 mg/L의 Pb standard solution과 Cr(VI) standard solution을 사용하였다.

2.2 실험방법

Batch 실험을 위한 수초는 1L용량의 유리 비이커를 각각 1L의 하수를 채우고 성장단계에 있는 물상추를 이식시켜 Fig. 1과 같이 12개의 수조에 중금속을 농도별로 설치하였고 실험에 사용된 중금속은 Pb와 Cr(VI) 표준용액을 희석하여 사용하였다. 대조구(Control)는 2차 활성슬러지 공법으로 처리된 하수에 중금속을 함유하지 않은 시료를 사용하였다. 물상추의 생육은 실험실 조건하에서 행하였는데 기온은 24 ~ 29℃, 수온은 24 ~ 26℃로 유지하였다. Pb와 Cr(VI)는 농도별로 0.5, 1.0, 1.5 mg/L로 처리하여 물상추를 부유시키면서 각 중금속의 제거효율을 일별로 조사하였다.



a) Control b) Pb alone c) Cr(IV) alone d) Mixture of Pb and Cr(VI)

Fig. 1. Arrangement of batch type system to observe the removal efficiency of heavy metals in the simulated wastewater.

본 연구의 결과를 도출하기 위하여 하수에 Pb과 Cr(VI) 용액을 혼합하여 물상추에 의하여 중금속에 의한 pH 변화와 시간에 따른 생체량 변화를 조사하였다. 하수 중의 Pb와 Cr(VI)에 대한 농도 분석은 Atomic Absorption Spectrophotometer (SIMATZU, 6200)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물상추에 의한 중금속 제거효과

3.1.1 물상추에 의한 Pb 제거효율

Pb standard solution (1,000 mg/L, HACH)을 희석 제조하여 Batch 실험 초기 Pb 농도를 0.5, 1.0 그리고 1.5 mg/L로 투입한 후 각 수조마다 물상추를 부유시켜 매일 하루 단위로 Pb의 잔존 농도를 분석하여 제거효율을 조사하였다. Pb의 초기 농도가 0.5 mg/L일 경우, 4일 만에 41.0%가 제거되어 0.295 mg/L가 수조에 잔존하였고, 1.0 mg/L 일 때 43.5%, 1.5 mg/L 일 때 72.0%가 물상추에 의해 제거되었다. 또한 Pb의 농도가 0.5 ~ 1.5 mg/L 까지 에서는 Fig. 2에서와 같이 농도가 높아질수록 제거효율이 높아졌다.

3.1.2 물상추에 의한 Cr(VI) 제거효율

Cr(VI)을 농도별로 0.5, 1, 1.5 mg/L로 처리한 후 각 수조마다 물상추를 부유시켜 일별로 4일간 Cr(VI) 잔존량과 제거효율을 조사하였다. Cr(VI)은 물 상 추가부 유 후 4일 동안 0.5 mg/L에서 4일 동안 6.8%의 제거율

을 보였으며 1.0 mg/L 에서는 9.2 제거되었으며, 1.5 mg/L에서는 25.9%로 높은 농도에서 잘 제거되었으며 이 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

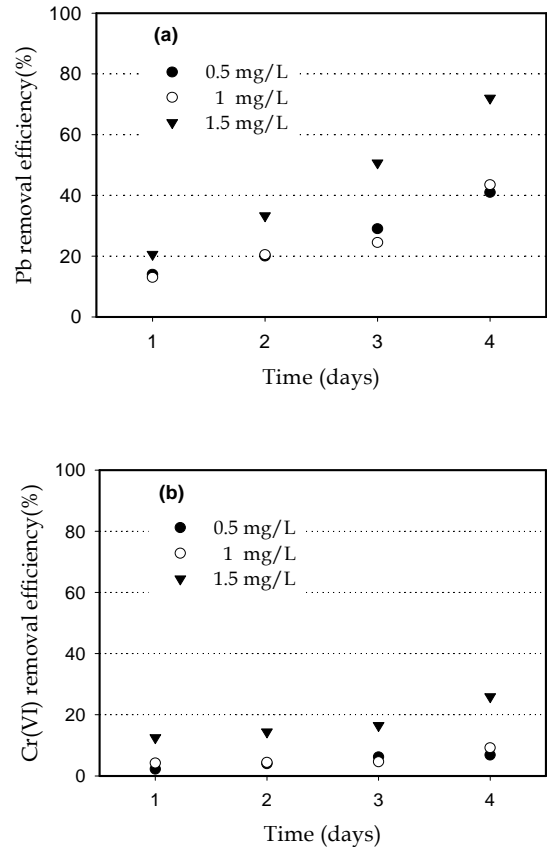


Fig. 2. Removal efficiencies of Pb(a) and Cr(VI)(b) in the culture medium.

3.1.3 Pb과 Cr(VI)의 혼합액에서의 제거효율

Pb과 Cr(VI)을 각각 0.5 mg/L를 함유한 수조에서 Pb의 제거효율을 Fig. 3에서 살펴보면 4일만에 25%가 제거되어 0.375 mg/L가 잔존하였고 1.0 mg/L일 때 27.5%, 1.5 mg/L일 때 30.0%가 제거되어 Pb이 단독 오염원일 때보다 제거효율이 감소하였다. Pb과 Cr(VI) 혼합액 수조에서 Pb과 Cr(VI)의 제거효율은 단일 중금속으로 물상추에 의한 제거효율보다 처리 효율이 낮았다. 특히 Pb가 단독 오염원일 때보다 Cr(VI)이 추가로 복합 오염원으로 존재할 때 물상추에 의한 처리효율이 낮았으며 Cr(VI)의 경우도 동일하게 처리효율이 낮게 나타났다. Pb과 Cr(VI)이 복합 오염원으로 수중에 함유되어 있을 때 Cr(VI)의 제거

효율을 살펴보면 0.5 mg/L의 경우는 6.0%로서 4일 후 0.470 mg/L, 초기 농도 1.0 mg/L일 경우의 제거 효율은 9.5%, 1.5 mg/L일 경우는 18.4%로 나타났다. Pb과 Cr(VI)이 단독 오염원일 때 그리고 Pb과 Cr(VI)이 복합 오염원일 때의 Pb과 Cr(VI)의 제거 효율을 Table 1에 나타내었다.

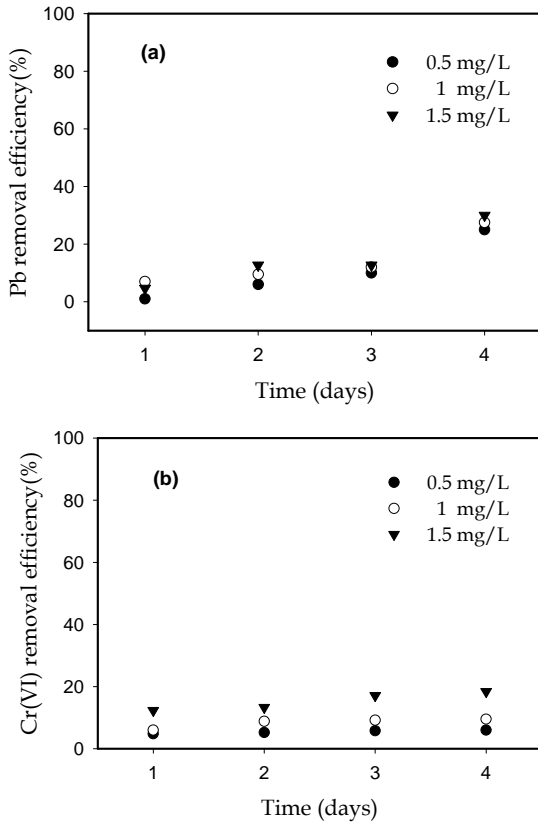


Fig. 3. Removal efficiencies of Pb(a) and Cr(VI)(b) for the mixture of Pb and Cr(VI) in the culture medium.

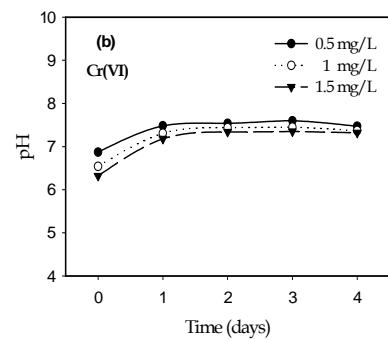
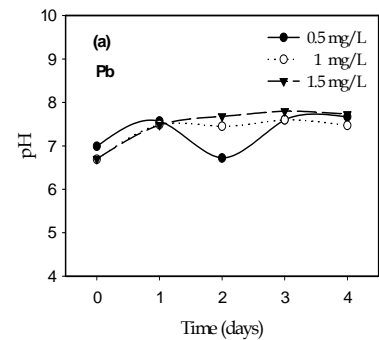
Table 1. Total removal efficiencies of Pb and Cr(VI) in case of sole pollutant and mixture.

Initial concentration (mg/L)	Pb		Cr(VI)	
	Pb alone	(mixture of Pb and Cr(VI))	Cr(VI) alone	(mixture of Pb and Cr(VI))
0.5	41.0	25.0	6.8	6.0
1.0	43.5	27.5	9.2	9.5
1.5	72.0	30.0	25.9	18.4

3.2 일별 pH 변화

하수에 각 중금속의 농도를 달리하여 첨가한 다음 물상 추의 성장시 pH변화는 Fig. 4에 나타내었다. 전반적으로 시일이 경과하면서 pH는 높아졌는데 6.26~7.70의 범위에서 중금속의 종류에 따라 조금씩 상이하였다.

Pb, Cr(VI) 그리고 Pb과 Cr(VI) 혼합액의 농도가 0.5, 1.0, 1.5 mg/L에서 공통적으로 pH가 1일째 상승하다가 2일부터 4일째까지 농도의 구분 없이 거의 일정하게 유지되었다. 한편 0.5, 1.0, 1.5 mg/L에서 pH가 미세하게 높아지고 낮아지는 현상을 보였는데 pH가 낮아지는 것은 수중식물이 살아 있을 때 호흡으로 CO₂를 생산할 뿐 아니라 그 생물 자체의 유기물이 분해될 때도 유기산과 CO₂를 발생하기 때문이라 사료된다. 또한 식물의 뿌리는 상당량의 근 분비물을 분비하고 그 분비물의 분해 과정에서 유기산이 생성되기 때문으로 보이는데 이것은 Kwaak의 견해와 일치하는 것으로 사료되며¹⁶⁾, 또한 중금속을 함유한 수조에 시간이 경과할수록 pH값이 조금씩 증가되는 현상은 식물뿌리의 탈수소효소에 의하여 pH가 높아지는 것과 금속과 착염을 만들기 때문인 것으로 판단된다.



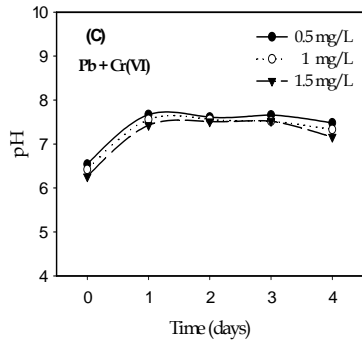


Fig. 4. pH changes of wastewater for the simulated concentrations of Pb(a), Cr(VI)(b) and mixture of Pb and Cr(VI)(c) with *Pistia Stratiotes*.

3.3 물상추의 성장추이

물상추의 성장 무게는 대조구를 비롯하여 중금속 농도를 0.5, 1.0, 1.5 mg/L로 하여 하수에 혼합한 후 물상추를 생육시켰을 때의 성장변화를 측정된 결과 Table 2와 같다. Pb의 경우 0.5 mg/L로 했을 때, 4일 후 0.6 g이 증가하였으며, 초기 농도 1.0 mg/L일 때는 0.8 g, 1.5 mg/L에서는 3일째 1.08 g 증가하다가 4일째는 초기 무게보다 1.02 g 증가함으로써 3일 이후는 생체 무게가 감소하는 것으로 나타났다. Cr⁶⁺은 초기 농도 0.5 mg/L과 1.0 mg/L에서는 식물 생체 무게가 증가하였으나 중금속 초기 농도가 1.5 mg/L에서는 초기 생체 무게보다 약 4% 감소하는 것으로 나타났다. Pb과 Cr(VI)의 혼합액의 농도 0.5, 1, 1.5 mg/L에서는 초기 농도 0.5 mg/L를 제외하고는 생체 중량이 조금씩 감소하는 것으로 나타났다.

Table 2. Growth change of *Pistia Stratiotes* for the simulated wastewater polluted by Pb and Cr(VI)

Item	Initial concentration (mg/L)	Wet weight of <i>Pistia stratiotes</i> (g)				
		0 day	1 day	2 day	3 day	4 day
Pb	Control	7.991	7.833	7.927	8.182	7.924
	0.5	8.044	8.169	8.278	8.607	8.651
	1	8.101	8.292	8.421	8.335	8.907
	1.5	8.444	8.838	8.835	9.528	9.466
Cr(VI)	Control	8.025	8.163	7.982	8.136	8.407
	0.5	8.237	8.277	8.073	8.489	8.982
	1	8.189	8.302	8.386	8.705	8.378
	1.5	8.582	8.355	8.573	8.983	8.247
mixture of Pb and Cr(VI)	Control	7.994	8.071	8.373	8.413	8.521
	0.5	8.379	8.584	8.714	9.007	8.926
	1	7.943	8.005	8.535	8.421	7.832
	1.5	8.598	8.446	7.697	7.819	7.241

4. 결론

하수에 Pb과 Cr(VI)을 인위적으로 첨가하여 물상추를 이용하여 중금속 제거효율, pH 변화 그리고 수생식물의 생체중량 변화를 평가하기 위한 Batch 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 물상추에 의한 Pb 제거효율은 Pb 단독 오염원에 대하여 4일 동안 0.5 mg/L일 때 41.0%, 1.0 mg/L일 때 43.5%, 1.5 mg/L일 때 72.0%로 나타났다. Pb이 단독 오염원으로 존재할 때 Pb 제거효율은 Pb과 Cr(VI)이 혼합 오염원으로 존재할 때보다 Pb 제거효율이 높았다.
2. Cr(VI) 제거효율은 4일 동안 0.5 mg/L일 때 6.8%, 1.0 mg/L일 때, 9.2% 그리고 1.5 mg/L일 때 25.9%이었다. Cr(VI)의 제거효율도 Pb 제거효율과 동일하게 Cr(VI) 단독 오염원일 경우, Pb과 Cr(VI)가 혼합 오염원으로 처리했을 때보다 물상추에 의한 처리효율이 높았다.
3. 각 수조별 pH 변화는 큰 변화가 없었지만 전반적으로 높아지는 경향을 보였고 Cr(VI)의 경우, 1.5 mg/L에서 초기 pH 6.32에서 4일 후 7.32로 가장 큰 변화를 보였고 Pb과 Cr(VI)가 혼합되어 있는 경우 24시간 동안 0.5 mg/L에서 6.54에서 7.48로 가장 높은 변화를 보였다. Pb의 경우는 1.5 mg/L에서 96시간 동안 6.7에서 7.73으로 가장 큰 변화를 보였다.
4. 물상추의 생체 무게를 조사한 결과 Pb과 Cr(VI)가 단독 오염원으로 존재하는 경우, 생체 무게 변화는 초기 농도와 관계없이 물상추의 생체 무게가 증가하였다. 따라서 중금속이 단독오염원으로 적용될 때는 초기 농도가 1.5 mg/L까지는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 Pb과 Cr(VI)가 복합 오염원일 경우는 초기 농도가 1.0 mg/L이상 되면, 물상추의 생체 중량은 감소하는 것으로 나타났다.

이상의 결과로 볼 때 수생식물은 pH 중화 능력 뿐만 아니라 중금속의 제거율도 높은 것으로 나타났다. 따라서 앞으로 수생식물을 이용한 처리법이 지속적으로 연구개발되어 실용화되어 진다면 인위적 조작에 의한 처리법이 아니라 자연순환 대사를 적용한 방법으로서의 측면에서도 매우 바람직한 처리방법이라 기대된다.

5. 감사의 글

본 연구는 상명대학교 산업과학연구소의 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드린다.

(접수일자 : 2002. 9. 17)

참 고 문 헌

1. Hans Brix.(1986), Treatment of Wastewater in the Rhizosphere of Wetland Plants-The Rootzone Method, Wat. Sci. Tech., Vol. 19(10), pp. 107~108.
2. David, J. A. and Jacknow, J.(1975), Heavy Metals in Wastewater in three Urban Areas. J. Water Poll. Control Fed., Vol. 47(9), pp. 2292~2297.
3. Stover, R. C. et al.(1976), Evaluation of Metals in Wastewater Sludge. J. Water Poll. Control Fed., Vol. 48(9), pp. 2165~2175.
4. Lee, S. T.(1981), Stochastic Simulation of Water Quality for the Prediction of Stream Pollution. Environ. Research Institute Yeungnam Univ., Vol. 1(1), pp. 12~23.
5. Hahne, H. C. H and Kroontje, W.(1973), Significance of pH and Chloride Concentration on Behavior of Heavy Metal Pollutants : Mercury(II), Cadmium(II), Zinc(II) and Lead(II). J. Environ. Quality, Vol. 2(4), pp. 444~450.
6. 한문규, 허종수(1999), 중금속처리균주의 중금속오염폐수 적응능력, 한국환경위생학회지, 25(1), 49p.
7. 나규환, 권성환, 이장훈(1996), 수생식물을 이용한 수질정화에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 22(3), pp. 49~55.
8. Custer T. W.(1986), Reproductive Success and Heavy Metal Contamination in Rhode Island Common Terns, Environmental Pollution(Series A), Vol. 41, pp. 33~52.
9. Metcalf & Eddy(1991), Wastewater Engineering, McGraw-Hill Book, pp. 756~757.
10. Volesky, B. and Holan(1995), Biosorption of Heavy Metals, Biotechnology Progress, Vol. 11(3), pp. 235~250.
11. Cheng, M. H. et al.(1981), Heavy metals uptake by activated sludge. J. Water Poll. Control Fed., Vol. 53(11), pp. 1609~1619.
12. Park, K.-N., K.-H. Kang and I.-S. Kim(1995), The Biological Magnification of Lead, Copper, Zinc and Iron in Vascular Plants; *Persicaria thunbergii* and *Nymphoides peltata*. Kor. J. Env. Biol., Vol. 13, pp. 175~188.
13. Manhan, Stanley E.(1984), Environmental Chemistry, pp. 148~152.
14. 이병설, 정문호, 주옥주(1995), 미나리에 의한 수중 중금속 Cd와 Pb의 제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 제21권 제1호, pp. 47~55.
15. V. H. Heywood(1991), 식물대백과(현화식물편), 아카데미서적. pp. 281~282.
16. H. T. Kwaak and J. M. Kim(1992), Effect of Water Hyacinth(*Eichhornia crassipes*) on Purification of Urban Wastewater. J. Basic Science Research Institute, Hyosung Women's University, Vol. 6, pp. 65~70.