

Zoogloea ramigera 115SLR을 이용한 납 생물흡착특성

Biosorption Characteristics of Lead (II) Using *Zoogloea ramigera* 115SLR

김성현² · 송 훈² · 손석일² · 임인권¹ · 정욱진^{2,*}

Seoung-Hyun Kim² · Hoon Song² · Sukil Son² · In-Gweon Lim¹ · Wook-Jin Chung^{2,*}

1 명지대학교 기계공학과

2 명지대학교 환경생물공학과

(2005년 9월 6일 논문 접수; 2006년 1월 25일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Biosorption characteristics were investigated at various temperature and pH conditions in order to establish lead(II) removal using *Zoogloea ramigera* 115SLR. Biosorption equilibrium isotherms and kinetics were obtained from batch experiments. The Freundlich and Langmuir model could be described the biosorption equilibrium of lead(II) on *Z. ramigera* 115SLR, Ca-alginate bead and immobilized *Z. ramigera* 115SLR. The maximum biosorption capacity of *Z. ramigera* 115SLR increased from 325 to 617mg pb²⁺/g biomass as temperature increased from 288.15 K to 308.15K from the Langmuir model. Fixed-bed column breakthrough curves for lead(II) removal were also obtained. For regeneration of the biosorbent, complete lead(II) desorption was achieved using 5mM HCl in fixed-bed column. This study shows the possibilities that well-treated immobilized *Z. ramigera* 115SLR with the mechanical intensity like TEOS (Tetraethyl orthosilicate) treatment and the optimum acid solution for desorption can be used for the effective treatment for lead(II) containing wastewater.

Key words: Biosorption, biosorbent, *Zoogloea ramigera* 115SLR, Ca-alginate, Lead(II)

주제어: 생물흡착, 생물흡착제, *Zoogloea ramigera* 115SLR, Ca-alginate, 납(II)

1. 서론

화학공업의 발달로 인해 산업체로부터 배출되는 중금속은 체내에 축적이 쉽게 일어나는 오염물질로 매우 위해성이 높은 물질이다. 중금속에 의한 생체농

축은 중금속이 한 생물체에 섭취되어 동화되거나 배
출되지 않을 때 일어나므로 먹이연쇄의 여러 단계를
거치는 동안 상위생물에 더욱 많은 양이 축적된다.
중금속이 생체에 축적되는 이유는 효소인 단백질 분
자와 강하게 결합하는 성질을 가지고 있으며, 단백질
과 결합된 금속원자는 배설이 원활하지 않아 체내에

*Corresponding author Tel: 82-31-330-6687, FAX: +82-31-337-2902, E-mail: wookjin@mju.ac.kr (Chung W.J.)

계속 축적되기 때문이다. 특히 수은이나 납은 중추신경계에 관여하는 효소들과 강하게 결합하는 경향이 있어 이들중금속에 심하게 노출되면 정신이상, 정신박약, 혼수 등의 치명적인 영향을 미칠 수 있다.

중금속이 함유된 폐수처리법으로는 산화·환원법, 응집침전법, 이온교환법, 전기분해법, 중화법, 추출법 및 생물학적 처리법 등이 있는데 응집침전법과 이온교환법이 가장 보편적으로 사용되고 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소비가 상대적으로 낮은 장점을 가지고 있으나 제거율이 낮고 많은 양의 화학응집제를 사용하여 중금속을 수산화물, 탄산염, 황화물 등으로 침전시켜 분리하는 방법으로 침전된 슬러지가 2차적인 공해를 유발할 수 있는 문제점을 가지고 있다. 이온교환법은 침전법에 비해 제거율이 높고 저농도의 중금속 이온을 선택적으로 제거할 수 있으며, 이온교환수지에 농축된 중금속을 탈리 재생하여 여러 번 재사용 가능한 장점이 있지만 수지의 가격이 고가여서 수지의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우 다른 처리법보다 비경제적이다. 생물학적 처리법은 활성슬러지법이나 생물막공법 등을 이용하여 중금속을 축적/제거하는 방법이다. 살아 있는 미생물을 중금속 생물흡착제로서 이용할 경우 중금속 자체의 독성으로 인하여 일정농도 이상에서는 미생물의 활성이 저하 또는 사멸되어 현장 적용에 문제점이 있지만, 사멸한 상태의 미생물을 이용할 경우 저렴한 가격, 선택적 생물흡착 및 재활용 가능 등의 많은 장점이 있다. 미생물이 중금속을 생물흡착(bioadsorption) 혹은 결합(binding)할 수 있는 메커니즘은 세포벽 및 체외 점액성 성분인 단백질, 핵산 및 다당류 등의 생체고분자(biopolymer)가 중금속을 결합할 수 있는 부위(sites)를 가지고 있으며, 고분자유기물에 카르복실기, 황산기, 수산기 및 인산기와 같은 음이온으로 하전된 리간드기는 양이온이 대부분인 중금속과의 결합능이 우수하기 때문에 미생물 세포벽으로의 중금속 생물흡착이 잘 일어나기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 이와 같이 중금속류가 미생물의 생체체와 물리, 화학 및 생물학적 상호작용에 기인하여 흡착되는 현상을 생체생물흡착(biosorption)이라 한다. 생체생물흡착현상은 활성탄에 의한 흡착 및 이온교환현상과 유사하고 미생물과 중금속의 종류에 따라 흡착성능이 다르다.

Zoogloea sp.에 의하여 생성되는 exopolymer는 polysaccharide로서 약산성, 음전하를 띠며 이 물질을 zooglan이라 불리며 glucose, galactose를 주축으로 하고 acetyl, succinyl그룹의 치환잔기로 구성된 구조로서 양이온성 중금속류와 높은 친화력을 보이고 있다. 특히, *Z. ramigera* 115 SLR의 polymer는 17%의 pyruvate를 함유하는 있는 것으로 보고되고 있으며 높은 중금속흡착효율을 나타낸다.

본 연구에서는 생물흡착체로 박테리아 *Zoogloea ramigera* 115SLR 이용하여 중금속 납(II)에 대한 흡착능과 생물흡착 운동학적 특성을 회분식 실험을 통해 조사하였으며, 이론생물흡착 등온식을 이용하여 등온흡착 특성을 해석하였다. 생물흡착반응의 pH, 반응온도, 농도에 따른 흡착특성을 알아보았으며, 평형생물흡착량을 구하여 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식의 생물흡착이론에 적용한 인자들을 결정하였다. 연속 충전탑 실험에서는 생물흡착체를 재사용하기 위하여 Ca-alginate 고정화방법으로 고정화한 후 충전탑여과실험을 수행하여 충전탑에서의 흡·탈착에 따른 재생효율을 비교하였다.

2. 연구 방법

2.1. 생물흡착제

본 실험에서 생물흡착제로 사용된 *Z. ramigera* 115SLR의 증식에 사용한 배지는 1L당 yeast extract 0.01g, K_2HPO_4 2.0g, KH_2PO_4 1.0g, $NaNO_3$ 7.0g, $MnSO_4$ 5 μ M의 조성에 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.2g과 glucose 25g은 각각 멸균한 후 혼합하여 준비하였다. 플라스크를 이용한 증식배양은 95mL 배지에 *Z. ramigera* 115SLR 배양액 5ml를 접종하였고, 발효조를 이용한 대량배양은 NBS 발효조(Bioflo III)내에 1800mL의 액체배지를 넣고 200mL *Z. ramigera* 115SLR을 접종한 후, 온도 299.15K, pH 7.0으로 교반속도 250RPM을 유지하며 10일간 배양하였다.

Ca-alginate 비드에 고정화시키기 위해서 3%의 Na-alginate용액 15mL, 생물흡착제 1g(건조중량)의 비율로 두 성분을 혼합한 후 미량펌프를 이용하여 20% $CaCl_2$ 용액에 적하시켰으며 이때 직경 약 2~3mm bead가 형성되도록, 적하되는 튜브의 말단부분을 알맞게 조절했다. Bead제조 후 2시간 동안 277.15K에

서 교반시키며, 장시간 보존 시에는 3mM CaCl₂ 용액에 넣은 후 277.15K에서 교반하며 냉장 보관하였다.

2.2. 중금속 표준용액

중금속 납(II) 표준용액은 Pb(NO₃)₂(Sigma L-7281)로 1,000mg/L의 용액을 만든 후 적당한 비율로 희석하여 매 실험에 사용하였다. 중금속 용액을 이용한 모든 생물흡착실험에서는 3차 증류수를 사용하였다.

2.3. 중금속 납의 분석방법

중금속 정량은 Waters의 중금속 분석방법을 응용하였다. 분석에 사용된 0.2mM PAR(4-(2-pyridylazo)resorcinol) 용액은 100mL 3차 증류수에 0.026g PAR와 103mL의 3mM NH₄OH 용액을 혼합하고 교반시켜 용해시킨 후 29mL의 1M CH₃COOH를 첨가하고 3차 증류수로 최종부피 1L가 되도록 하였다. 그리고 공경 0.45μm 멤브레인 여과지로 여과 후 정량분석실험에 사용하였다. 분석실험에 사용한 중금속시료는 80μl를 채취하여 720μl의 3차 증류수로 희석한 후 500μl PAR용액을 첨가하여 반응시킨 후 분광광도계(Milton Roy, Co)를 이용하여 500nm 파장에서 흡광도를 측정하였다. 각 표준중금속 농도에 대해 발색시킨 후 흡광도를 측정한 후 표준검량곡선을 작성하고 시료를 발색시켜 측정한 흡광도를 검량곡선에 대비하여 중금속 농도로 환산하였다.

2.4. 회분식 생물흡착실험과 흡착량 계산방법

Z. ramigera 115SLR를 직접이용 할 경우에는 200~600mg/L 농도의 납용액 15ml와 2g/L의 생물흡착제 용액 15mL을 혼합한 후, 50mL 튜브에 넣고 진탕기에서 250RPM의 회전조건하에 실험하였다. 최적 납(II) 흡착능을 나타내는 pH조건을 알기위하여 pH 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0으로 변화시켜 흡착실험을 하였다. 반응온도 288.15K, 298.15K, 308.15K의 각 조건에서 일정시간 간격으로 생물흡착평형에 도달할 때까지 시료를 채취한 후 납용액의 농도를 측정하여 흡착된 납(II)의 양을 결정하였다.

고정화된 생물흡착제를 이용할 경우에는 Ca-alginate bead에 고정화된 생물흡착제 일정량(Ca-alginate bead수 = 300, *Z. ramigera* weight = 1.0g/L)과

100~300mg/L의 납 용액을 혼합하여 온도 298.15 K, pH 4.0의 조건에서 250RPM으로 회전시키며 실험하였다. 또한 Ca-alginate bead만의 납 흡착량을 결정하는 실험에서는 Ca-alginate bead의 회분식 생물흡착실험을 병행하여 순수한 생물흡착제에 의한 흡착량을 결정하였다. 납(II)의 생물흡착량(q)은 다음의 식으로 정량하였다.

$$q = V(C - C_e) / M$$

q는 Pb²⁺ 생물흡착량(mg/g dry mass), V는 pb²⁺ 부피(L), C는 초기 중금속 농도(mg/L), C_e는 평형에 도달한 Pb²⁺ 농도(mg/L), M은 균체량(mg)이다.

생물흡착제에 대한 납(II)의 생물흡착특성을 조사하기 위해 실험 결과를 Langmuir와 Freundlich의 등온흡착이론에 적용하여 분석하였다. Langmuir 등온흡착식은 생물흡착에 관여하는 자유에너지가 흡착제의 표면범위에 의존한다는 것을 가정한다. 아래와 같은 Langmuir 등온선에 의하면 흡착기질이 고농도일 경우 생물흡착제의 표면은 단일 층을 이루며 흡착제가 포화된다는 예측이 가능하다.

$$q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

여기서, q: 흡착평형시 생물흡착제의 흡착용량 (mg/g)

C_e: 흡착평형시 용액내의 잔존 기질 농도 (mg/L)

q_m: 최대흡착용량(mg/g)

b: 실험적 상수

위의 Langmuir 등온식은 한정된 표면만이 생물흡착에 작용하고, 표면에 흡착된 기질은 그 두께가 분자 하나 정도이며, 생물흡착은 가역적이고 평형조건이 이루어 졌다는 가정 하에 유도된 식이다.

Freundlich 등온식은 기질에 의한 생물흡착제표면의 포화상태를 예측할 수 없고, 수학적으로 무한표면을 예상할 수 있다. 생물흡착제표면에 기질이 다중층을 형성하여 생물흡착현상을 나타내며, 식의 형태는 다음과 같다.

$$q = kC_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서, q: 흡착 평형시 생물흡착제의 흡착용량 (mg/g)

C_e: 흡착 평형시 용액내의 잔존 기질 농도 (mg/L)

k, n: 실험적 상수

2. 5. 연속식 생물흡착실험

연속식 생물흡착실험은 먼저 Ca-alginate bead에 생물흡착제를 고정화한 후(Ca-alginate bead 수: 950, *Z. ramigera* 115SLR 충전량: 1.0g), 직경이 15mm이고 높이가 70mm인 충전탑 반응기에 고정화된 생물흡착제를 충전 시켰다. 유입되는 납용액은 1,000mg/L의 Pb(NO₃)₂ 용액을 희석하여 100mg/L의 용액을 제조한 후, 1N NaOH와 1N HCl을 이용해 pH 4.0으로 조정하였다. 이때 반응기의 양 끝은 유리섬유로 채웠으며 100mg/L의 납 용액을 4mL/min의 유속으로 통과시키면서 일정시간 간격으로 생물흡착평형시까지 시료를 채취한 후 12,000RPM으로 15분간 원심분리 한 후, PAR시약을 이용하여 발색시켜 납 용액의 농도를 측정하였다. 고정층 생물흡착평형에 도달 후, pH 2.0인 5mM 황산용액을 유입하여 흡착되어 있는 납(II)을 생물흡착제로부터 탈리시켰다. 이러한 과정의 실험을 반복하여 생물흡착제의 흡·탈착능을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. pH의 변화에 따른 생물흡착능 변화

생물흡착제에 의한 중금속 생물흡착은 pH 변화에 영향을 받으며, 사용된 생물흡착제의 종류에 따라 중금속 흡착능이 최대인 pH가 존재한다. 생물흡착제로 *Z. ramigera* 115SLR을 이용하여 중금속 납 이온의 생물흡착반응 pH를 변화시켜 생물흡착실험을 하였다. Fig. 1에 결과를 도시하였다. 초기 납(II) 용액 농도는 100mg/L, 생물흡착제의 농도는 1.0g/L이었으며 pH 4.0, 5.0, 6.0에서 거의 같은 생물흡착능을 보였다. pH 4.0 이하에서는 높은 농도로 존재하는 H⁺이온이 납이온과 미생물의 흡착자리에 대해 경쟁적으로

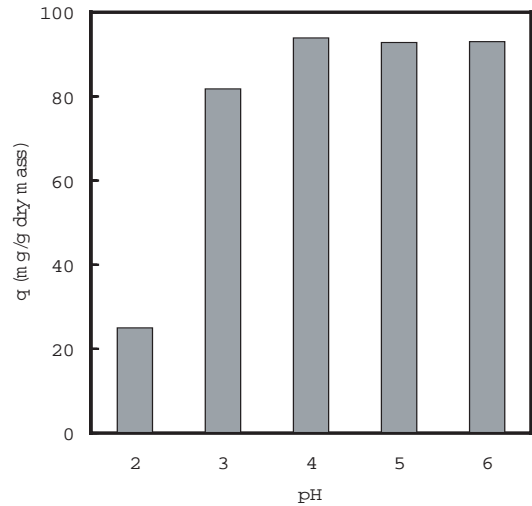


Fig. 1. Effect of initial pH on the lead(II) biosorption by *Z. ramigera* 115SLR. (C₀ = 100 mg/L, Temp. = 298.15K)

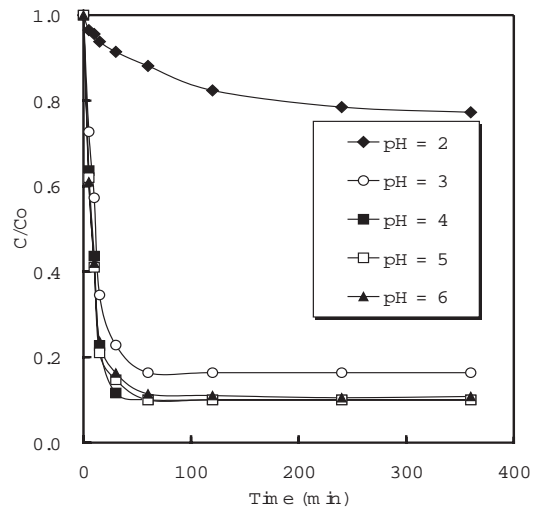


Fig. 2. Biosorption kinetics of lead(II) by *Z. ramigera* 115SLR at various pH. (C₀ = 110mg/L, *Z. ramigera* 115SLR weight = 1.0g/L, Temp. = 298.15K)

반응하기 때문에 생물흡착능이 줄어드는 것으로 판단되고, pH 6.0 이상에서는 pb²⁺ 이온과 H⁺간의 경쟁 감소 및 pb²⁺의 수산화물 형성으로 인한 침전으로 인해 중금속 제거효율이 증가되는 것으로 판단된다. 따라서 향후 모든 실험은 pH 4.0에서 시행하였다. Fig. 2에 운동학적 특성을 분석도시하였는데, 약 1시간 후 평형에 도달하였고, pH 2.0에서는 경쟁흡착 때문에 6

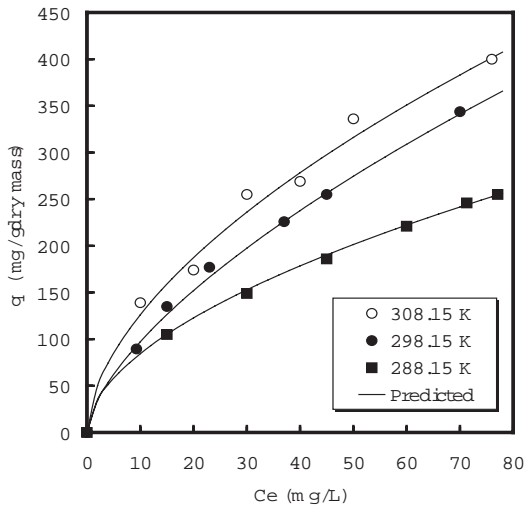


Fig. 3. Biosorption equilibrium isotherms of lead(II) biosorption by *Z. ramigera* 115SLR depending on the reaction temperature.

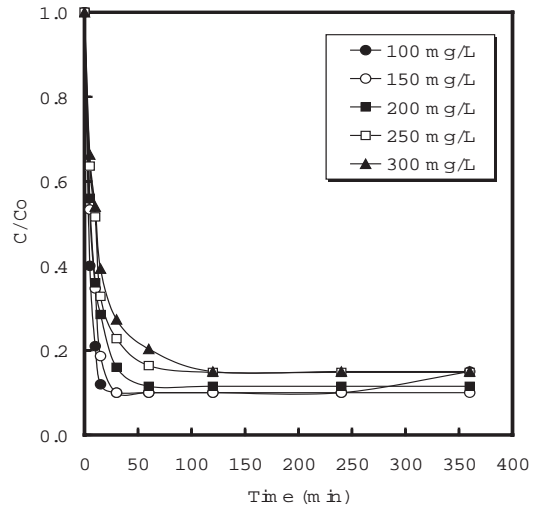


Fig. 4. Biosorption kinetics by *Z. ramigera* 115SLR depending on the initial lead(II) concentration. (*Z. ramigera* 115SLR weight = 1.0 g/L, Temp. = 298.15K)

시간 후 평형에 도달함을 알 수 있었다.

3.2. 생물흡착제에 의한 흡착평형과 운동학적 특성
중금속 Pb^{2+} 용액의 초기농도에 따른 생물흡착제의 생물흡착 제거능을 결정하는 실험을 수행하였다. *Z. ramigera* 115SLR의 생물흡착특성 및 최대 흡착능을 평가하기 위하여 288.15K, 295.15K, 308.15K 등의 반응온도와 pH 4.0, 회전속도 250RPM의 반응조건하에서 생물흡착 평형을 구하였다. Fig. 3을 살펴보면 온도가 올라갈수록 생물흡착용량이 증가하는데 이는 생물흡착반응의 온도가 증가하면 생물흡착제의 부피가 팽창(swelling)하여 생물흡착제가 Pb^{2+} 이온을 흡착할 수 있는 표면적이 증가하고 세포의 활성도 및 활성위치가 변화하며 Pb^{2+} 이온과 리간드의 친화성 차이에 의해 생물흡착능의 증가가 일어났다고 볼 수 있다.

온도가 288.15K에서 308.15K로 증가할 때 *Z.*

ramigera 115SLR의 이론적 최대흡착능은 325에서 617mg Pb^{2+} /g biomass로 증가하였다. 본 실험에서는 308.15K 이상의 온도에서는 생물흡착제의 부피가 너무 많이 팽창하여 실험을 진행할 수 없었다. Table 1에 등온흡착식의 매개변수 값들을 나타내었다. 흡착제의 r^2 값은 거의 비슷하였지만, Langmuir 등온선보다 Freundlich 등온선이 약간 높게 나타나 흡착특성은 Langmuir 등온선에 잘 부합하였다.

생물흡착의 운동학적 특성을 알아보기 위하여 295.15K에서 초기 Pb^{2+} 용액의 농도를 100mg/L에서 300mg/L로 변화시키며 농도변화를 측정하였다. 생물흡착평형 도달시간은 약 2시간 이내였고 그 실험결과는 Fig. 4에 종합한 바와 같다.

3.3. 고정화 생물흡착제에 의한 흡착평형과 운동학적 특성

Ca-alginate bead로 고정화된 *Z. ramigera* 115SLR를

Table 1. Langmuir and Freundlich biosorption parameters of *Z. ramigera* 115SLR depending on the reaction temperature

| Biosorbent | Temp., K | Langmuir parameters | | | Freundlich parameters | | |
|------------------------------|----------|---------------------|-------|-------|-----------------------|------|-------|
| | | q_m | b | r^2 | k | n | r^2 |
| <i>Z. ramigera</i> 115SLR | 288.15 | 325 | 0.032 | 0.996 | 22.55 | 1.79 | 0.995 |
| | 298.15 | 500 | 0.023 | 0.997 | 23.78 | 1.59 | 0.993 |
| | 308.15 | 617 | 0.024 | 0.974 | 33.8 | 1.75 | 0.975 |

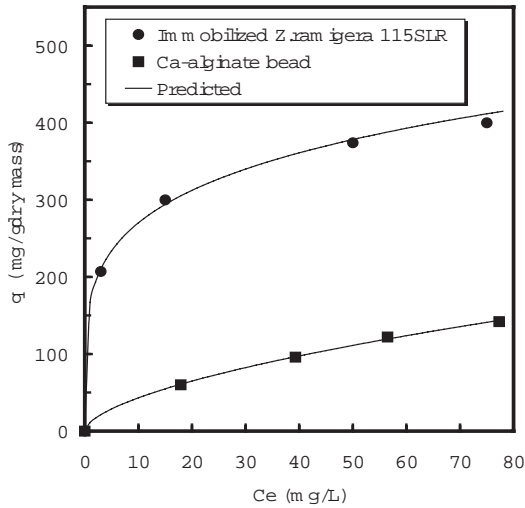


Fig. 5. Comparison of lead (II) biosorption equilibrium by immobilized *Z. ramigera* 115SLR, and Ca-alginate bead.

이용한 흡착평형특성을 알아보기 위해 생물흡착제가 포함되지 않은 Ca-alginate도 납(II)을 흡착하는 성질을 지니고 있으므로 Ca-alginate bead만을 이용한 평형 흡착실험결과 및 고정화한 흡착제의 흡착특성을 Fig. 5에 나타내었다. 실험결과 고정화된 *Z. ramigera* 115SLR의 이론적 최대흡착용량은 405.8mg/g로 나타났고, 또한 *Z. ramigera* 115SLR가 포함되지 않은 Ca-alginate bead도 251.5mg/g의 흡착능을 보였다. 이 두 결과를 Langmuir와 Freundlich 등온흡착이론에 대하여 결정된 변수를 Table 2에 나타내었다. 실험결과는 Langmuir 등온선으로 모사하였다.

Ca-alginate bead로 고정화된 *Z. ramigera* 115SLR에 의한 회분식 흡착실험의 결과를 Fig. 6에 나타내었고, Fig. 7에 Ca-alginate bead의 납(II)흡착성질을 알아보기 위하여 납(II) 용액의 농도에 따른 회분식 실험결과를 도시하였다.

Ca-alginate bead에 고정화된 생물흡착제는 고정화되지 않은 생물흡착제 보다 흡착평형에 도달하는 시간이 3~4시간 더 소요되었다(Fig. 6). 그 이유는 중금속 납(II)용액이 Ca-alginate를 통과해 흡착제에 도달하는데 많은 시간이 소요되고 생물흡착제 *Z. ramigera* 115SLR를 Ca-alginate bead에 고정화하는 과정에서 중금속과 접촉할 수 있는 생물흡착제의 비표면적의 감소 및 생물흡착제와 Ca-alginate 비드와의 생물흡착친화력의 차이라고 유추할 수 있다.

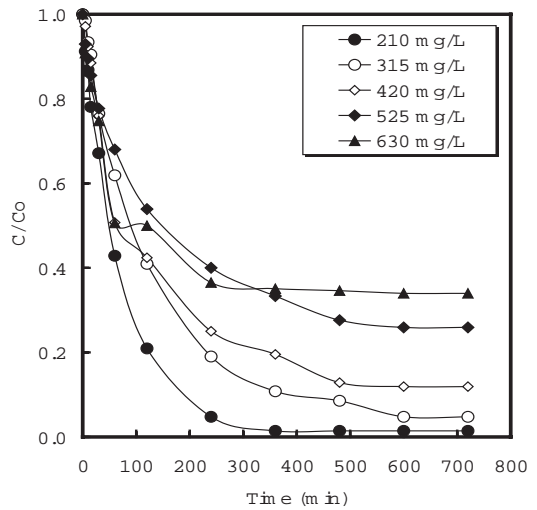


Fig. 6. Biosorption kinetics depending on the initial lead (II) concentration by immobilized *Z. ramigera* 115SLR. (*Z. ramigera* 115SLR weight = 1g/L, Ca-alginate bead weight = 2.35g)

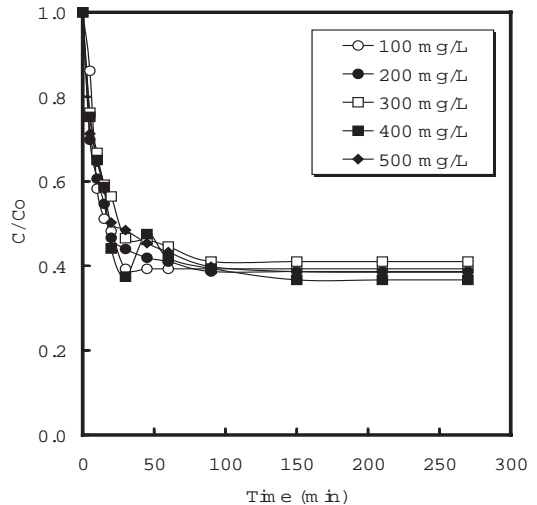


Fig. 7. Biosorption kinetics depending on the initial lead(II) concentration by Ca-alginate bead. (Ca-alginate bead weight = 2.35g, Number of Ca-alginate bead = 300)

3.5. 연속식 생물흡착실험

Ca-alginate bead에 생물흡착제 *Z. ramigera* 115SLR를 고정화시켜 흡착 및 탈착 반복실험의 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 생물흡착친화력의 차이로 탈착농도 곡선의 농도가 급격히 증가하여 생물흡착단계의 유입

Table 2. Langmuir and Freundlich biosorption parameters of Ca-alginate bead and Ca-alginate immobilized *Z. ramigera* 115SLR.

| Adsorbent | Langmuir isotherm | | | Freundlich isotherm | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------|----------------|---------------------|-------|----------------|
| | q _m | b | r ² | k | n | r ² |
| Ca-alginate bead | 251.5 | 0.017 | 0.998 | 11.16 | 1.702 | 0.995 |
| Immobilized <i>Z. ramigera</i> 115SLR | 405.8 | 0.296 | 0.993 | 167.0 | 4.787 | 0.992 |

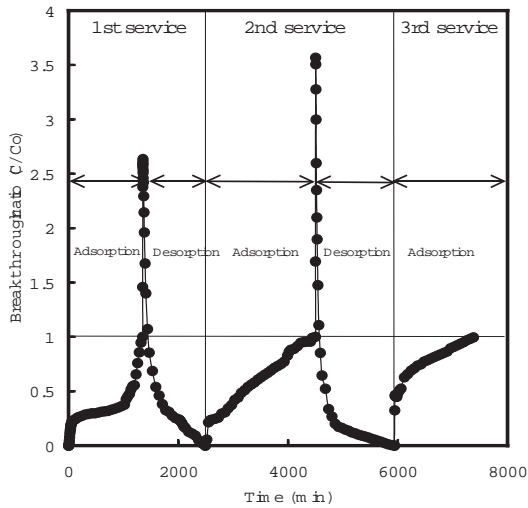


Fig. 8. Breakthrough curve by immobilized *Z. ramigera* 115SLR Ca-alginate beads. 3 times regeneration. (Initial lead(II) conc. = 100mg/L, Temp. = 298.15K, Flow rate = 4mL/min, Number of Ca-alginate bead = 950, *Z. ramigera* 115SLR weight = 1.0g)

농도보다 높아지는 롤업(Roll-up)현상이 나타났는데 이것은 pH 2.0에서의 흡착친화력보다 pH 4.0에서의 흡착친화력이 크기 때문이다. 충전탑 생물흡착실험에서 재생횟수를 증가시키에 따라 납 이온 생물흡착능의 저하가 일어났다. 그 이유는 고정화된 생물흡착제 bead에 생물흡착된 납 이온을 pH 2.0인 5mM H₂SO₄ 용액으로 탈리시킬 때 강한 산성용액에 의해서 납(II) 이온이 H⁺이온과 경쟁적 생물흡착으로 생물흡착능이 손실되기 때문이라고 생각된다. 따라서 bead의 기계적 강도를 증가시킬 수 있는 TEOS (Tetraethyl orthosilicate)와 같은 화학약품을 첨가하여 bead를 제조하거나 생물흡착된 납 이온을 탈리시킬 때에 효과적인 약산을 이용 또는 탈리반응 후 CaCl₂용액에 일정시간 정치시키는 등의 전 처리 또는 후 처리가 반드시 요구된다.

4. 결론

본 연구에서는 생물흡착제 *Z. ramigera* 115SLR와 Ca-alginate bead를 이용하여 수용액속의 납(II)의 생물흡착평형, 운동학적 생물흡착특성, 동력학적 생물흡착 특성을 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 생물흡착평형결과에 의하면 pH 4.0 이하에서는 높은 농도로 존재하는 H⁺이온이 납이온과 미생물의 흡착자리에 대해 경쟁적으로 반응하기 때문에 제거능이 줄어드는 것으로 판단되고, pH 6.0 이상에서는 중금속 이온과 H⁺간의 경쟁 감소 및 중금속의 수산화물 형성으로 인한 침전때문에 중금속 제거효율이 증가되는 것으로 판단된다. 생물흡착제 *Z. ramigera* 115SLR의 흡착특성은 Langmuir 흡착등온식에 잘 부합하였으며, pH 4.0에서 최대흡착능을 나타내며, 온도 288.15K, 298.15K, 308.15K로 증가함에 따라 납(II) 생물흡착능이 각각 325, 500, 617mg · pb²⁺/g · biomass로 증가하였다.

2. 생물흡착제 *Z. ramigera* 115SLR의 Ca-alginate bead에 고정화 전의 생물흡착량과 후의 생물흡착량과의 차이는 Ca-alginate bead 또한 납(II)을 생물흡착하기 때문이고 생물흡착평형에 도달하는 시간이 3~4시간 더 소요되는 이유는 중금속 납(II)용액이 Ca-alginate를 통과해 흡착제에 도달하는데 많은 시간이 소요되고 생물흡착제 *Z. ramigera* 115SLR를 Ca-alginate bead에 고정화하는 과정에서 중금속과 접촉할 수 있는 생물흡착제의 표면적의 감소 및 생물흡착제와 Ca-alginate 비드와의 생물흡착친화력의 차이라고 사료된다.

3. *Z. ramigera* 115SLR를 Ca-alginate bead에 고정화시킨 담체를 충전컬럼에 채우고 pb²⁺ 흡착, 탈착 실험을 반복하였을 때 폐수 pb²⁺ 제거에 사용가능하며

5mM H₂SO₄로 재생은 가능하다. 흡착제의 흡착능이 점차 감소하고 bead의 강도가 감소하였다. 따라서 TEOS(Tetraethyl orthosilicate) 처리 또는 약산 탈착 등 방법의 개선이 필요하다.

사 사

본 연구는 농촌진흥청 바이오그린21사업(과제번호: 20050401-034-750-142-01-00)의 지원에 의해 이루어진 것임.

참고문헌

1. Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, N. (2004) The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *J. Colloid and Interface Science*, **280**(2), pp. 309-314.
2. Mirbagheri, S.A., and Hosseini, S.N. (2005) Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatment for the removal of copper and chromium with the objective of reuse, *Desalination*, **171**(1), pp. 85-93.
3. Chandra Sekhar, K., Kamala, C.T., Chary, N.S., and Anjaneyulu, Y. (2003) Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control, *Inter. J. Mineral Processing*, **68**(1-4), pp. 37-45.
4. Kapoor, A., and Viraraghavan, T. (1998) Biosorption of heavy metals on *Aspergillus niger*: Effect of pretreatment, *Bioresour. Technology*, **63**(2), pp. 109-113.
5. Natalia Chubar, Jorge R. Carvalho and Joana Neiva Correia, M. (2004) Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **238**(1-3), pp. 51-58.
6. Iqbal, M., and Edyvean, R.G.J. (2004) Biosorption of lead, copper and zinc ions on loofa sponge immobilized biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Minerals Engineering*, **17**(2), pp. 217-223.
7. Selatnia, A., Bakhti, M.Z., Madani, A., Kertous, L., and Mansouri, Y. (2004) Biosorption of Cd²⁺ from aqueous solution by a NaOH-treated bacterial dead *Streptomyces rimosus* biomass, *Hydrometallurgy*, **75**(1-4), pp. 11-24.
8. Kutsal, T., and Sag, Y. (1995) Biosorption of heavy metals by *Zoogloea ramigera*: Use of adsorption isotherms and a comparison of biosorption characteristics, *The Chemical Engineering J. and the Biochemical Engineering J.*, **60**(1-3), pp. 181-188.
9. Yesim, S., and Tulin, K. (2000) Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Biochem. Eng. J.*, **6**(2), pp. 145-151.
10. Yesim, S., and Tulin, K. (2000) Determination of the biosorption activation energies of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*, *Process Biochemistry*, **35**(8), pp. 801-807.
11. Tsai, Y.P., You, S.J., Pai, T.Y., and Chen, K.W. (2005) Effect of cadmium on composition and diversity of bacterial communities in activated sludges, *Inter. Biodeterioration & Biodegradation*, **55**(4), pp. 285-291.
12. Esperanza, T., Lee, S.P., Cho K.R., and Anthony J.S. (1996) Presence of acetate and succinate in the exopolysaccharide produced by *Zoogloea ramigera* 115SLR, *Carbohydrate Polymers*, **31**(1-2), pp. 35-40.
13. Heckenberg, A.L., Alden, P.G., Krol, J., Romano, J.P., Jackson, P.E., Jandik, P., and Jones, W.R. (1989) Water Innovative Method for Ion Analysis, pp. 137, Waters Co.
14. Silke, S., Bohumil, V. (1995) Modeling of the Proton-Metal Ion Exchange in Biosorption, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(12), pp. 3049-3058.
15. Alaa, H., Catherine, N., M. (2005) Biosorption of lead(II), cadmium(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass, *Bio. Tech.*, In Press, Corrected Proof.
16. Andrzej B. Koltuniewicz, A. W., and Katarzyna B. (2004) Efficiency of membrane-sorption integrated processes, *J. Membrane Science*, **239**(1), pp. 129-141.
17. Vitor, J.P. Vilar, Cidalia M.S. Botelho, and Rui A.R. Boaventura. (2005) Influence of pH, ionic strength and temperature on lead biosorption by *Gelidium* and agar extraction algal waste, *Process Biochemistry*, In Press, Corrected Proof.