

ORIGINAL ARTICLE

호기성 그래놀 슬러지를 이용한 칼슘이온의 생물흡착에 관한 연구

김현구¹⁾ · 안대희^{1,2)*}

¹⁾주식회사 블루뱅크, ²⁾명지대학교 환경에너지공학과

A Study on Biosorption of Calcium Ion Using Aerobic Granular Sludge

Hyun-Gu Kim¹⁾, Dae-Hee Ahn^{1,2)*}

¹⁾BlueBank Co., Ltd., Business incubator center, Myongji University, Yongin 17058, Korea

²⁾Department of Environmental Engineering and Energy, Myongji University, Yongin 17058, Korea

Abstract

This study evaluated the biosorption properties of calcium ion using Aerobic Granular Sludge (AGS). A sequencing batch reactor was used to induce the production of Extracellular Polymeric Substances (EPS) through salinity injection, and the calcium ion adsorption efficiency was analyzed by a batch test. The EPS contents showed significant changes (104-136 mg/g MLVSS) at different salinity concentrations. The calcium ion adsorption efficiency was highest for AGS collected at 5.0% salinity, and it was confirmed that the biosorption efficiency of AGS was increased owing to the increase in EPS content. The results of the Freundlich isotherms showed that the ion binding strength ($1/n$) was 0.3941-0.7242 and the adsorption capacity (K_f) was 2.4082-3.3312. The specific surface area and the pore size of the AGS were 586.1 m²/g and 0.7547 nm, respectively, which were not significantly different from each other. It was confirmed that the influence of biological properties, such as EPS content, was relatively large among the factors affecting calcium ion adsorption.

Key words : Aerobic granular sludge, Calcium ion, Biosorption, Extracellular polymeric substances, Freundlich isotherm

1. 서론

칼슘은 인체에 가장 풍부한 주요 미네랄 성분 중 하나인 양이온 물질로써(Zhu et al., 2018), 신체 내 99%는 뼈의 강도와 강성을 담당하며 1%는 세포 기능을 담당하는 것으로 알려져 있지만(Bae and Kratzsch, 2018), RO (Reverse Osmosis) 농축수, 산세폐수 등과 같은 생물학적 처리공정의 유입 폐수에 존재할 경우, 미생물의 기질 흡

착을 방해하고 질소성분의 질산화 및 탈질 반응을 지연시키는 것으로 보고되고 있다(Choi, 2014; Kim, 2015; Park and Lee, 2015). 중금속 물질을 포함한 이온성 물질의 처리에는 화학 침전(Chen et al., 2018), 전기-화학(Liao et al., 2019), 이온교환(Nekouei et al., 2019), 멤브레인(Byun et al., 2019) 및 생물흡착(Bano et al., 2018) 방법을 이용한 공정이 적용되어 왔다. 이러한 공정 중 생물흡착을 이용한 기술은 낮은 운영비용, 고효율

Received 12 June, 2019; Revised 18 July, 2019;
Accepted 18 July, 2019

*Corresponding author: Dae-Hee Ahn, Department of Environmental Engineering and Energy, Myongji University, Yongin 17058, Korea
Phone: +82-31-321-5901
E-mail: dhahn@mju.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

및 비교적 적은 슬러지 생산 등의 장점이 있어, 조류 (Davis et al., 2003), 균류(Binupriya et al., 2006), 세균 (Tunali et al., 2006) 및 활성슬러지(Ahmad et al., 2010)와 같은 다양한 생물흡착제를 이용한 연구가 수행되고 있다.

한편, 미생물의 자가 고정화(self-aggregation) 현상에 의해 형성되는 호기성 그레놀 슬러지는 활성슬러지 대비 고밀도이며 우수한 침전성을 보유하고 있어 이온성 물질의 흡착처리 후, 고액분리가 용이한 장점이 있다 (Wang et al., 2018). 따라서, 호기성 그레놀 슬러지는 생물흡착제로서의 적용 가능성이 높으며, 다양한 이온성 물질의 흡착처리와 관련된 연구가 활발하게 수행되고 있다(Ferreira et al., 2016; Mihciokur and Oguz, 2016). 구체적으로, 수용액 내 호기성 그레놀 슬러지의 표면은 음전하(negative surface charge)를 띠어 양이온을 쉽게 흡착할 수 있는 것으로 보고되고 있으며(Sun and Sun, 2011), 풍부한 체외고분자 물질(Extracellular Polymeric Substances, EPS)은 다수의 작용기(functional groups)와 결합 지점(binding sites)을 보유하고 있어 생물흡착제로서의 유리한 조건을 제공할 수 있다(Huang et al., 2018). 또한 이러한 EPS는 고염분(high-salinity) 조건에서의 함량이 더욱 증가하는 것으로 보고되고 있다(Wan et al., 2014; Corsino et al., 2017, Mesdaghinia et al., 2017).

호기성 그레놀 슬러지를 이용한 칼슘이온 흡착처리와 관련된 연구로는 비표면적(specific surface area)과 같은 물리적 특성과 관련된 연구를 수행한 Kim(2015)의 연구가 보고되고 있으며 활성슬러지 기반 연속회분식 공정(Sequencing Batch Reactor, SBR)을 이용한 Park and Lee(2015)는 칼슘이온이 미생물 흡착에 의한 탈질 반응 저해의 원인물질이며 칼슘이온 제어의 필요성을 주장하고 있으나, 호기성 그레놀 슬러지의 EPS와 칼슘이온 흡착과의 정량적인 평가를 수행한 연구는 매우 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 호기성 그레놀 슬러지를 이용한 칼슘이온의 생물흡착에 관한 연구를 수행하고자 하며, 생물흡착의 효율 증진을 위해 조건별 염분 처리를 통한 호기성 그레놀 슬러지의 EPS 생산 증가를 유도하고, EPS에 따른 칼슘이온 흡착의 정량적인 평가를 통하여 생물흡착제로서의 적용 가능성을 평가하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서는 호기성 그레놀 슬러지가 주입된 실험실 규모의 회분식 반응조를 이용하였으며 연구절차는 다음과 같다. 첫째, 염분 주입조건에 따른 호기성 그레놀 슬러지의 EPS 함량을 평가하였다. 둘째, 조건별 염분 주입 반응이 종료된 호기성 그레놀 슬러지를 이용하여 칼슘이온의 흡착효율을 분석하였다. 셋째, Freundlich 등온흡착식을 이용하여 칼슘이온의 흡착특성을 정량적으로 평가하였다. 넷째, BET (Brunauer Emmett Teller) 분석을 이용하여 호기성 그레놀 슬러지의 세공 크기(mean pore diameter)와 비표면적을 분석하였다.

2.1. 유입수 성상 및 실험재료

본 실험의 첫 번째 절차인 염분 주입조건에 따른 호기성 그레놀 슬러지의 EPS 생산 유도 및 함량 평가를 위한 유입수는 NaCl (Samchun Chem., Korea)을 이용하여 조건별 미주입, 1, 2, 3, 4 및 5%의 농도로 제조하였으며 탄소원, 질소 및 알칼리도의 경우, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl 및 NaHCO_3 (Samchun Chem., Korea)을 이용하여 각각 200, 25 및 200 mg/L로 제조하였다. 두 번째 절차인 호기성 그레놀 슬러지의 칼슘이온 흡착특성을 평가하기 위해 사용된 유입수는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Samchun Chem., Korea)를 이용하여 슬러지와 혼합 후, 초기 칼슘이온 농도를 250 mg/L가 유지되도록 제조하였다. 또한 기존 연구에서 보고되고 있는 2가 양이온 생물흡착 pH 범위는 4.0~7.0로 보고되고 있으나(Wang et al., 2018) pH가 낮을 경우, 그레놀 안정성에 영향을 미치므로 (Corsino et al., 2018), 모든 조건에서 H_2SO_4 를 이용하여 pH를 6.5~7.0로 조절하여 주입하였다. 호기성 그레놀 슬러지는 실험실 규모의 반응기에서 자체 배양한 0.2 mm 이상 크기의 슬러지를 선별하여(80 mesh/0.2 mm STS sieve) 사용하였으며 초기 MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids)와 MLVSS (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids)는 각각 3,870, 3,370 mg/L였다.

2.2. 실험장치 및 운전조건

실험은 Fig. 1에 제시된 바와 같이 유효용적 2 L (115 mm × 115 mm × 180 mm)의 아크릴 재질 반응기를 총 6 set 제작하여 사용하였으며 각 반응기에는 채수 및 분석을 위한 샘플링 포트와 포기를 위한 디퓨저를 설치

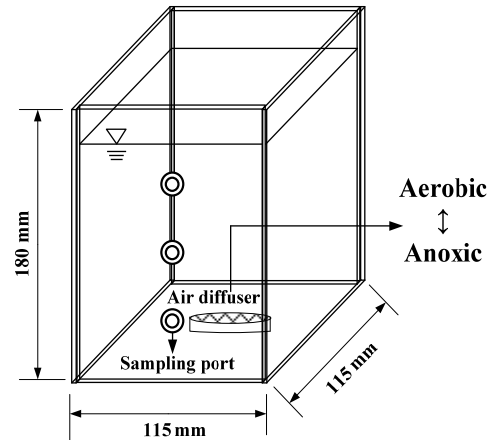
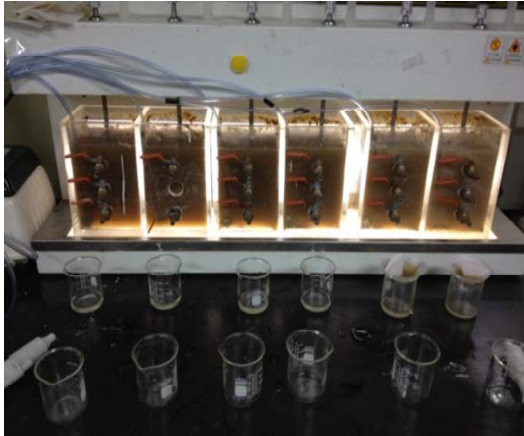


Fig. 1. Schematic diagram of batch test reactor.

하였다. 모든 실험은 6개의 시료를 필요한 속도로 동시에 교반할 수 있는 Jar Tester (C-JT-H, Changshin Sci., Korea)를 이용하여 실시하였다. 실험의 첫 번째 절차인 염분 주입에 따른 EPS 생산유도 및 함량 평가의 경우, 염분 조건별 미주입, 1, 2, 3, 4 및 5%로 각 반응기에 주입하여 1개월 동안 진행하였으며, 연속회분식 운전조건을 적용한 운전을 실시하였다. 1 cycle 운전시간은 12 hr이며 교환율은 50%를 적용하였다. 단계별 운전시간은 유입, 폭기, 무산소, 침전, 유출 및 휴지 단계에서 각각 5, 480, 210, 10, 5 및 10 min이었다. 전체 운전기간 동안의 유입, 유출 단계는 수동으로 진행하였으며 폭기, 무산소 단계는 콘센트 타이머(HTS-24BF, Anjunsu, Korea)를 이용하여 제어하였다. 또한 전체 운전기간 동안의 수온은 24.8~25.1 °C, 폭기단계에서의 용존산소(Dissolved Oxygen, DO)는 1.0~2.0 mg/L로 유지되었다.

두 번째 절차인 칼슘이온 흡착반응 평가는 첫 번째 절차에서 실험이 종료된 호기성 그래놀 슬러지를 사용하여 진행하였다. 각 반응기에서 채취한 호기성 그래놀 슬러지는 실험에 앞서 비표면적과 세공 크기를 분석하였으며, Freundlich 등온흡착식 적용을 위하여 500, 1,000, 1,500, 2,000, 2,500 및 3,000 mg/L로 희석하여 사용하였다. 이에 따라 농도별 호기성 그래놀 슬러지 0.5 L에 칼슘함유 원수 0.5 L를 주입하였으며 무산소 조건만을 유지하여 실험을 진행하였다. 실험은 EPS 생산유도 및 함량평가와 마찬가지로 Jar Tester (C-JT-H, Changshin

Sci., Korea)를 이용하였으며 100 rpm의 속도로 교반을 실시하였다. 또한 전체 운전기간 동안의 수온은 24.6~24.8 °C, 용존산소는 0.2~0.4 mg/L로 유지되었다. 칼슘이온 분석은 총 6 hr의 반응시간에 따라 채수를 실시하여 분석하였으며 전체 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

2.3. Freundlich 등온흡착식

칼슘이온의 흡착평가는 Freundlich model을 사용하여 평가하였다. 단일 용질에 대하여 광범위하게 사용되고 있는 Freundlich 등온흡착식은 평형상태에서의 고체상(solid phase)과 액체상(aqueous phase) 사이의 용질 분포를 바탕으로 한 경험식으로 불균일한 흡착제 표면에 다분자층으로 이루어진 비이상적인 흡착을 묘사한 식이다(Ladnorg et al., 2019; Wu et al., 2019). 호기성 그래놀 슬러지의 칼슘이온 흡착은 Freundlich 등온흡착식의 경향을 따르는 것으로 보고되고 있다(Kim, 2015; Ferreira et al., 2016). Freundlich 등온흡착식은 다음의 식 (1), (2)를 통하여 분석하였으며 호기성 그래놀 슬러지의 칼슘이온 흡착능력(K_f)과 이온결합 강도(n)를 도출하였다.

$$x/m = K_f C_e^{1/n} \quad (1)$$

여기서, x = 칼슘이온 흡착량 (mg)

m = 호기성 그래놀 슬러지 중량 (g)

K_f = Freundlich 흡착계수 (흡착능력)

Table 1. Experimental conditions of lab. scale reactor

Phase I: Evaluation of EPS ¹⁾ production						
Vol. (L)	Flow (L/day)	Cycles/day	HRT (hrs)	pH	DO (mg/L)	Temp. (°C)
2	2	2	24	7.0~7.5	1.0~2.0	24.8~25.1
Operation time for 1 cycle (min): Fill(5)→Oxic(480)→Anoxic(210)→Settle(10)→Draw(5)→Idle(10)						
Salinity injection (%): 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0						
Phase II: Evaluation of Ca ²⁺ biosorption						
Vol. (L)	AGS ²⁾ (L)	Ca ²⁺ Inf. (L)	Ca ²⁺ conc. ³⁾ (mg/L)	pH	DO (mg/L)	Temp. (°C)
2	0.5	0.5	250	6.5~7.0	0.2~0.4	24.6~24.8

¹⁾EPS: Extracellular Polymeric Substances ²⁾AGS: Aerobic Granular Sludge

³⁾Initial Ca²⁺ concentration of AGS mixed with influent

C_e = 칼슘이온 평형농도 (mg/L)

n = 피흡착제의 친화도 변화 척도 (이온결합 강도)

식 (1)을 선형으로 변화시키기 위하여 양변에 상용로그를 취하면 다음과 같은 직선의 형태로 표현되며 직선의 기울기와 절편을 이용하여 K_f 와 n 값을 도출할 수 있다.

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{1}{n}\log C_e + \log K_f \quad (2)$$

2.4. 분석방법

시료의 MLSS와 MLVSS는 standard methods (APHA, 2008)를 기준으로 분석하였으며 칼슘이온의 경우, ICP (inductively coupled plasma)-AES (atomic emission spectrometer) (JY-24, ISA Jobin Yvon, France)를 사용하여 분석하였다. 호기성 그레놀 슬러지의 EPS 함량은 포름알데히드(formaldehyde)와 NaOH를 사용하여 추출하였으며(Liu and Fang, 2002) 추출된 단백질(Protein, PN)과 다당류(Polysaccharides, PS)는 Folin 시약(Lowry et al., 1951)과 phenol-vitriol 방법(Herbert et al., 1971)을 사용하여 측정하였다. 생물흡착제로 사용된 호기성 그레놀 슬러지의 세공크기와 비표면적 관찰의 경우, 573 K에서 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지하며 약 5~6 시간동안 탈기 시킨 후, BET (ASAP 2020, Micromeritics Ins., USA)를 이용하여 분석하였

다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EPS 생산량

Fig. 2에는 조건별 염분 주입조건에 따른 전체 운전 기간 동안의 호기성 그레놀 슬러지의 단백질(PN), 다당류(PS) 함량의 평균값, 표준오차 및 PS/PN ratio 값을 나타냈다. 각기 다른 염분 농도에서 총 Extracellular Polymeric Substances (EPS)는 104 mg/g MLVSS에서 136 mg/g MLVSS까지 상승하였으며 PN과 PS의 구성은 다른 염분 농도에서 뚜렷한 변화를 나타냈다. 염분 주입농도가 5.0%까지 증가함에 따라 PN은 72 mg/g MLVSS에서 82 mg/g MLVSS로 큰 증가가 없었으나 PS의 경우, 32 mg/g MLVSS에서 54 mg/g MLVSS까지 상승하는 경향을 나타냈다. 이에 따른 PS/PN ratio는 초기 0.44에서 0.66까지 증가하였다. EPS는 호기성 그레놀 슬러지 형성을 위한 주요한 인자로 보고되고 있으며, 증가된 염분 조건이 호기성 그레놀 슬러지의 PS의 분비를 자극하여 EPS의 구성을 변화시키며 PS/PN ratio가 점진적으로 증가된다고 보고하고 있는 Mesdaghinia et al.(2017)과 Fang et al.(2018)의 연구결과와 유사한 것으로 나타났다. 또한 MLSS와 MLVSS는 고농도 염분 조건에서 미생물 삼투압 작용으로 인한 원형질 분리 현상 및 미생물 해체현상이 우려되었으나, 초기 3,870, 3,370 mg/L에서 염분 농도가 증가함에 따라 5.0%의 주입조건에서 5,140, 4,560 mg/L까지 상승하였다. 이는

염분에 순응된 호기성 그레놀 슬러지로 인하여 충격부하에 대한 저항성이 향상된 결과로 판단된다(Ramos et al., 2015; van den Akker et al., 2015). 이에 따라 실험이 종료된 호기성 그레놀 슬러지의 PN, PS, PS/PN ratio, MLSS 및 MLVSS를 Table 2에 나타냈다.

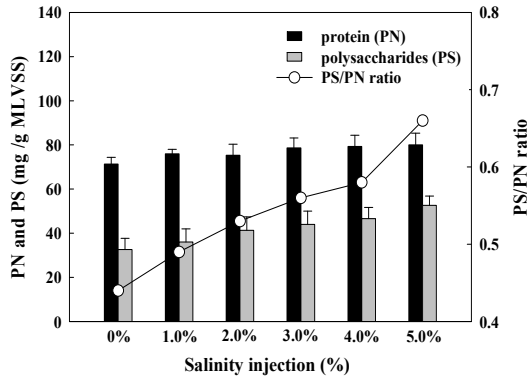


Fig. 2. Results of protein, polysaccharides and PS/PN ratio value with salinity injection.

3.2. 칼슘이온 흡착효율

Fig. 3에는 EPS 생산 유도를 통한 호기성 그레놀 슬러지의 조건별 칼슘이온 흡착 거동을 나타냈다. 전체 실험기간 동안 흡착반응이 종료되어 평형농도에 도달하는 시간의 경우, 대부분 120~150 min 범위인 것으로 분석되었다. 칼슘이온 흡착의 경우, 호기성 그레놀 슬러지의 농도가 증가할수록 흡착효율이 증가하는 경향을 나타냈으며, 염분 주입농도 5.0%에서 채취한 호기성 그레놀 슬러지의 흡착효율이 가장 우수한 것으로 나타났다. 염분 주입농도 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0%에서의 칼슘이온 평형농도(3.0 g AGS 기준)는 초기 250 mg/L에서 각각

184, 156, 120, 92, 68 및 42 mg/L로 나타났으며 앞서 분석한 EPS 함량 증가에 의한 호기성 그레놀 슬러지의 생물흡착 효율이 증대된 것으로 추론할 수 있다. 호기성 그레놀 슬러지를 이용한 칼슘이온 흡착효율에 대한 연구를 수행한 Kim(2015)의 연구결과를 살펴보면 호기성 그레놀 슬러지 표면 코팅 전(sulfate 계열 코팅액을 이용한 흡착제 표면 코팅 전) 주입량 0.5, 2.0 g에서 각각 15.2, 48 mg의 칼슘이온이 흡착되는 것으로 보고하고 있다. 본 연구에서는 염분 미주입 조건시, 0.5, 2.0 g의 호기성 그레놀 슬러지 주입량에서 각각, 43, 58 mg의 칼슘이온 흡착효율을 나타냈으며, 염분 5% 주입 조건시에는 각각, 184, 208 mg의 흡착량을 나타내 Kim(2015)의 연구 대비 우수한 흡착효율을 나타냈다. 또한, Kim(2015)은 0.5~6.0 g 중량의 다양한 흡착제(metal form, 산화알루미늄, 입상활성탄 및 호기성 그레놀 슬러지)를 이용하여 200 mg/L의 칼슘이온 흡착실험을 진행한 결과, 6.0 g에서 표면 코팅(sulfate 계열 코팅액을 이용한 흡착제 표면 코팅 후)에 따른 호기성 그레놀 슬러지의 흡착 후 평형농도는 24 mg/L로 나타나 흡착효율이 가장 우수한 것으로 분석하였다. 그러나 본 연구와의 흡착효율 경향을 비교할 경우, 다소 상이한 결과를 나타내고 있었다. 이는 본 연구가 호기성 그레놀 슬러지의 생물학적 특성(EPS)을 이용한 연구를 수행한 것과는 반대로 기존 연구의 경우, 호기성 그레놀 슬러지의 물리적 특성 최적화를 위한 표면개질을 통한 연구를 수행하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Kim et al.(2018)은 RO 농축수의 칼슘이온이 생물학적 질소제거에 미치는 영향 및 흡착처리에 관한 연구를 수행한 결과, 조건별 칼슘이온 주입농도에 따라 음전하를 띠는 미생물 표면에 양이온인 칼슘이온이 흡착됨을 보고하고 있으며 Kim et al.(2016) 또한 유사한

Table 2. Evaluation of EPS production

Parameter	Unit	Mode (Salinity injection, %)					
		0	1	2	3	4	5
PN	mg/g MLVSS	72	74	76	79	80	82
PS	mg/g MLVSS	32	36	40	44	46	54
PS/PN ratio	-	0.44	0.49	0.53	0.56	0.58	0.66
Total EPS	mg/g MLVSS	104	110	116	123	126	136
MLSS	mg/L	4,230	4,560	4,680	4,860	4,930	5,140
MLVSS	mg/L	3,780	3,970	4,030	4,270	4,370	4,560

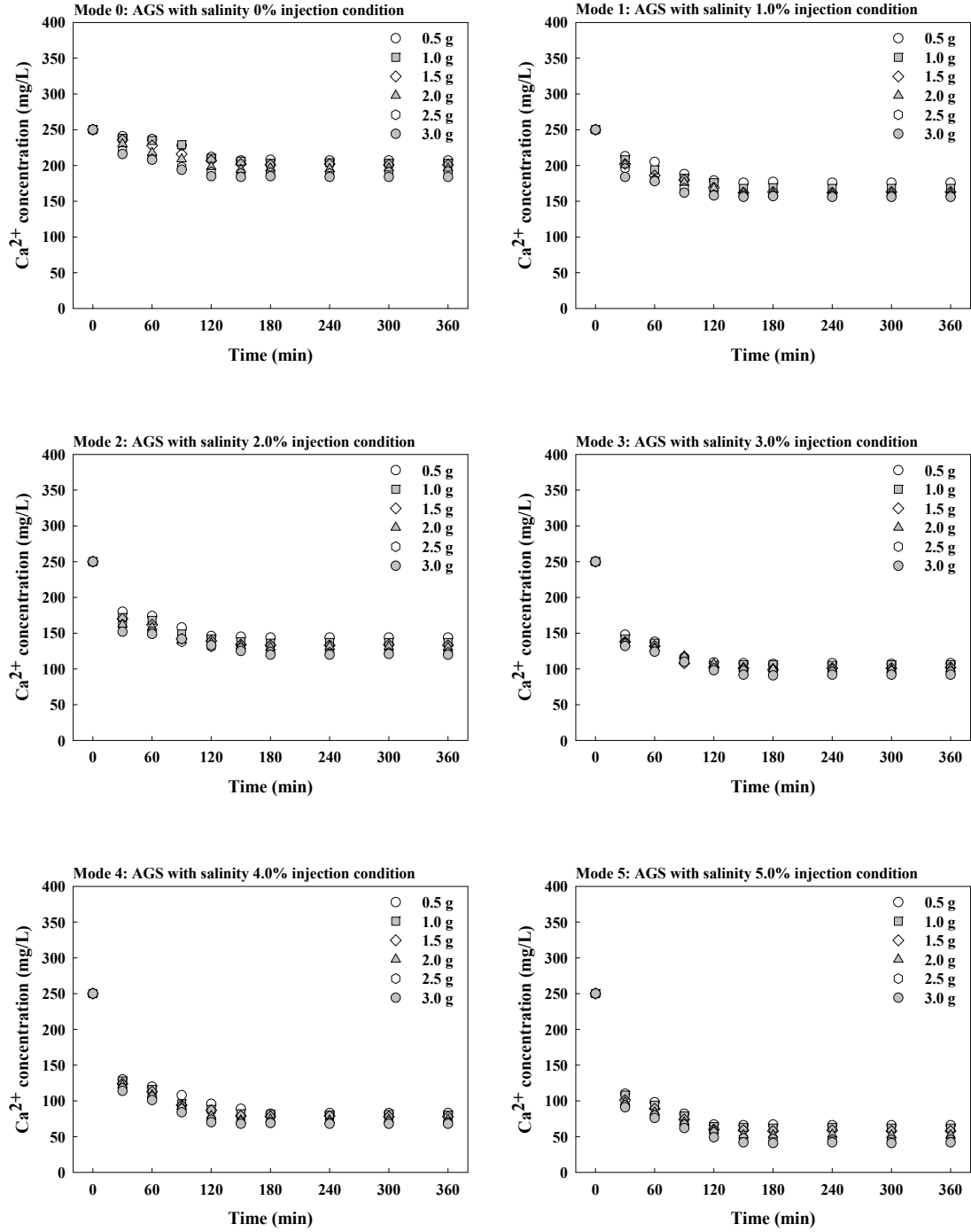


Fig. 3. Results of Ca^{2+} biosorption using aerobic granular sludge.

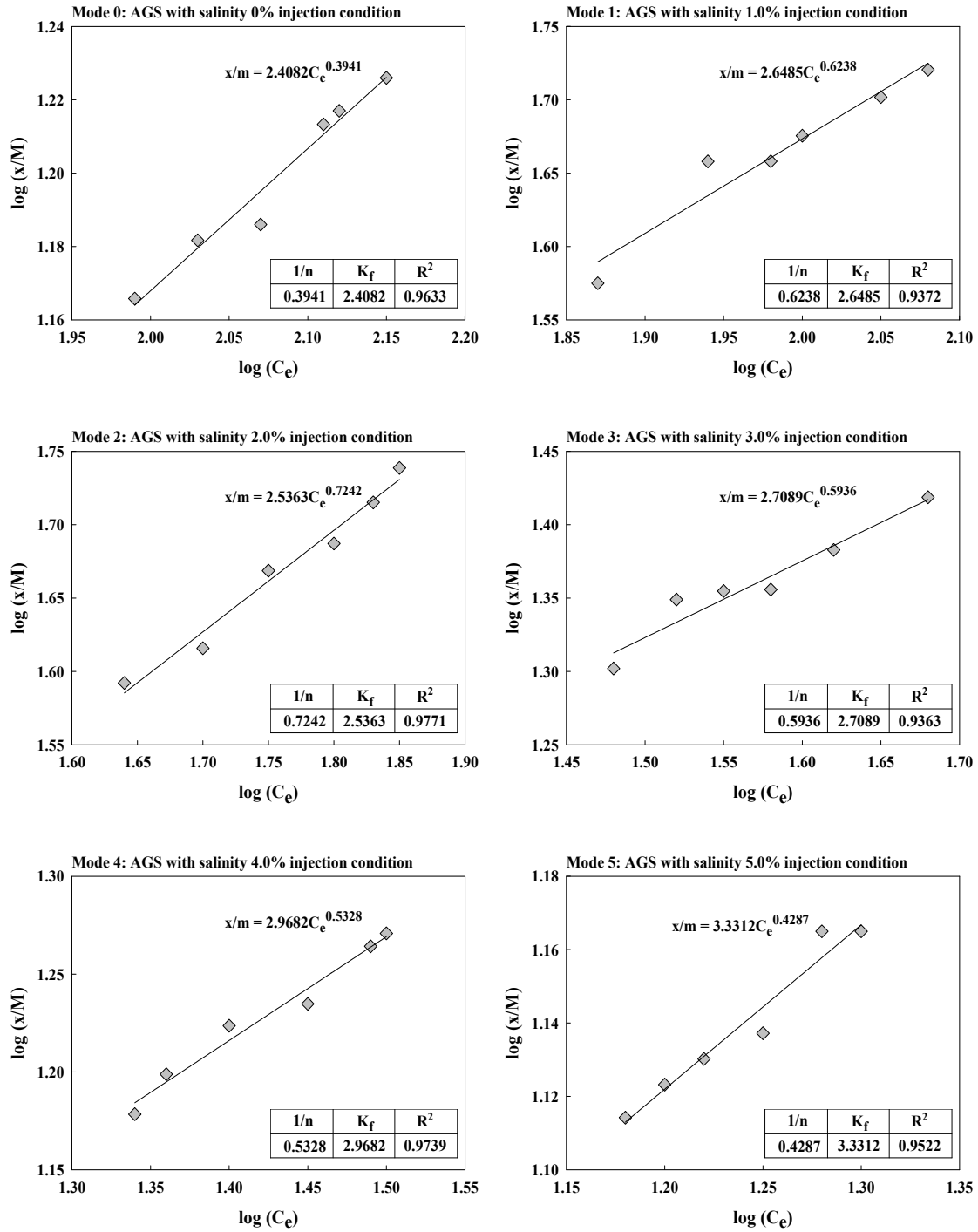


Fig. 4. Results of Freundlich isotherm using aerobic granular sludge.

내용을 보고하고 있다.

3.3. Freundlich 등온흡착식

Fig. 4에는 조건별 실험에 따른 호기성 그레놀 슬러지의 Freundlich 등온흡착식 적용 결과를 나타냈다. 흡착 반응의 유효성을 판단할 수 있는 이온결합 강도($1/n$)가 0.1~0.5 범위일 경우, 흡착효율이 매우 우수하며, 0.5~1.0 범위는 흡착처리가 쉽고 1 이상일 경우, 흡착처리가 어렵다고 보고되고 있다(Tan et al., 2008; Pradhan et al., 2019). 분석결과, 호기성 그레놀 슬러지의 이온결합 강도($1/n$)는 전체 운전조건에서 0.3941~0.7242의 범위로 나타났으며, 양호한 이온결합 강도를 나타냈다. 호기성 그레놀 슬러지를 이용한 Zn(II) 흡착연구를 수행한 Wei et al.(2016)은 이온결합 강도를 0.3267로 분석하였으며, Sun et al.(2009)은 Zn(II)과 Co(II)의 흡착효율 분석을 통하여 이온결합 강도를 0.166~0.720의 범위로 보고하고 있으며 본 연구에서 도출된 이온결합 강도는 기존 연구의 범위와 유사한 것으로 분석되었다. 또한 흡착제의 흡착능력을 나타내는 K_f 값은 높을수록 흡착효율이 우수한 것으로 보고되고 있다(Lee, 2018). 분석결과, 호기성 그레놀 슬러지의 K_f 값은 염분 주입농도 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0%의 조건에서 점차적으로 증가하는 경향을 나타냈으며, 초기 2.4082(0%)에서 최대 3.3312(5.0%)까지 증가하는 것으로 도출되었다. 또한 최대 흡착능력을 나타낸 염분 5.0% 주입조건 슬러지의 칼슘이온 흡착관계식은 $x/m = 3.3312Ce^{0.4287}$ 로 나타났다. Fig. 5에는 총 EPS 함량에 대한 흡착능력 K_f 와의 관계를 도시하였으며, 동일한 중량의 슬러지를 사용하였음에도 흡착능력에 있어 상이한 결과를 나타낸 것은 앞서 분석한 EPS 함량 차이에 의한 결과로 설명이 가능하다. 그러나 $1/n$ 의 경우, EPS 함량 증가와 함께 증가될 것으로 예상됐으나, 상관관계의 경우, K_f 에 비하여 거의 나타나지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 호기성 그레놀 슬러지의 EPS 증가가 흡착능력인 K_f 를 증진시킬 수 있으나, $1/n$ 에는 영향을 미치지 않으며, 기존 연구에서 거의 수행되지 않은 호기성 그레놀 슬러지의 칼슘이온 흡착특성에 대한 세부적인 정보 제공이 가능할 것으로 판단된다. 호기성 그레놀 슬러지를 이용한 Zn²⁺ 흡착 연구를 수행한 Wu et al.(2019)의 연구에서는 EPS 함량에 의한 Zn²⁺ 결과를 보고하고 있으며, Freundlich 등온흡착식 적용결

과, K_f 가 13.19 (EPS: 171.66 mg/g MLVSS)에서 24.17 (EPS: 233.42 mg/g MLVSS)로 증가하였음에도 $1/n$ 은 0.2638에서 0.2016으로 감소하는 결과를 나타내 본 연구에서 제시한 EPS와 $1/n$ 의 상관관계 내용과 유사한 결과를 나타냈다. 또한, 활성슬러지와 호기성 그레놀 슬러지를 이용하여 플루오로퀴놀론(fluoroquinolones) 흡착연구를 수행한 Ferreira et al.(2016)은 호기성 그레놀 슬러지 표면 EPS에는 다양한 유형의 화학적 작용기(chemical functional groups)와 표면의 결합 부위(binding site) 존재로 인하여 생물흡착이 진행될 수 있다고 보고하고 있으며, 본 연구에서 설명하는 근거를 뒷받침한다고 볼 수 있다.

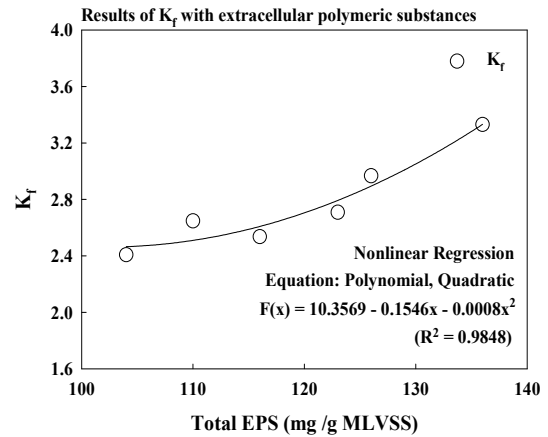


Fig. 5. Results of K_f value with total EPS.

3.4. 비표면적 및 세공크기

Fig. 6에는 BET를 이용하여 칼슘이온 흡착실험을 진행하기 전의 EPS 생산 증대가 유도된 조건별 호기성 그레놀 슬러지의 비표면적과 세공 크기의 평균값, 표준오차 분석결과를 나타냈다. 호기성 그레놀 슬러지는 넓은 비표면적을 보유하고 있으며(Krysiak-Baltyn et al., 2019), 그레놀 내부에는 다수의 공극과 흡착지점(결합지점)이 존재하는 것으로 보고되고 있다(Liu et al., 2003). 분석결과, 염분 주입조건에 따른 비표면적과 세공크기의 유의미한 변화는 나타나지 않았으며, 비표면적은 542.9~628.3 m²/g의 범위로 평균 586.1 m²/g을 나타냈으며 세공 크기는 0.6401~0.8324 nm의 범위로 평균 0.7547 nm를 나타내 Kim(2015)의 연구결과와 유사한 경향을

나타냈다. 따라서 호기성 그레놀 슬러지의 비표면적과 세공 크기에 있어 큰 편차가 없음에도 불구하고 칼슘이온 흡착효율에 차이가 나타난 것을 비추어 볼 때, 칼슘이온 흡착에 영향을 미치는 인자는 비표면적과 세공크기와 같은 물리적 특성에 비하여 EPS 함량과 같은 생물학적 특성에 의한 영향이 상대적으로 큰 것임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 호기성 그레놀 슬러지를 이용하여 칼슘이온의 생물흡착 특성을 평가하였다. 연속회분식 공정을 이용하여 조건별 염분 주입을 통한 EPS 생산을 유도하였으며, 회분식 반응을 통한 칼슘이온 흡착효율을 분석하였다. 연구결과, 각기 다른 염분 농도에서의 EPS 함량은 뚜렷한 변화를 나타냈으며, 염분 미주입 시 104 mg/g MLVSS에서 5.0% 농도를 주입한 결과, 136 mg/g MLVSS까지 상승하였다. 칼슘이온 흡착효율은 염분 농도 5.0%에서 채취한 슬러지의 효율이 가장 우수한 것으로 나타났으며, EPS 함량 증가에 의한 호기성 그레놀 슬러지의 생물흡착 효율이 증대되었음을 확인할 수 있었다. Freundlich 등온흡착식 분석결과, 이온결합 강도($1/n$)은 0.3941~0.7242, 흡착능력(K_f) 값은 2.4082~3.3312로 나타나, 칼슘이온 흡착에 효율적임을 확인할 수 있었다. 또한 호기성 그레놀 슬러지의 비표면적과 세공 크기는 각각 평균 586.1 m²/g, 0.7547 nm로 큰 편차가 없었으며 칼슘이온 흡착에 영향을 미치는 인자는 EPS 함량과 같은 생물학적 특성에 의한 영향이 상대적으로 큰 것임을 확인할 수 있었다. 다양한 분석을 통하여 호기성 그레놀 슬러지의 칼슘이온 흡착특성을 정량적으로 평가할 수 있었으며 향후 실제 칼슘이온 함유 폐수 사용, pH, 수온 등의 변수 조절에 의한 연구와 더불어 칼슘이온 흡착시의 미생물 활성도 분석 및 다양한 기기장비를 이용한 표면 관찰 (scanning electron microscope/energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy) 등의 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “글로벌탑 환경기술개발사업”으로 지원받은 과제임 (과제번호: 2016002190006)

REFERENCES

- Ahmad, A., Ghufuran, R., Wan, M. F., 2010, Cd(II), Pb(II) and Zn(II) removal from contaminated water by biosorption using activated sludge biomass, *Clean-Soil Air Water*, 38, 153-158.
- American Public Health Association (APHA), 2008, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st edition, American public health association, Washington D.C., USA.
- Bae, Y. J., Kratzsch, J., 2018, Vitamin D and calcium in the human breast milk, *Best Pract. Res. Clin. Endocrinol. Metab.*, 32, 39-45.
- Bano, A., Hussain, J., Akbar, A., Mehmood, K., Anwar, M., Hasni, M. S., Ullah, S., Sajid, S., Ali, I., 2018, Biosorption of heavy metals by obligate halophilic fungi, *Chemosphere*, 199, 218-222.
- Binupriya, A. R., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Jeong, E. S., Yun, S. E., Pattabi, S., 2006, Biosorption of metal ions from aqueous solution and electroplating industry wastewater by *Aspergillus japonicus*, *Phytotoxicity Stud. B Environ. Contam. Tox.*, 77, 219-277.
- Byun, S. H., Chung, J. W., Kwak, S. Y., 2019, Thermally regenerable multi-functional membrane for heavy-metal detection and removal, *J. Water Proc. Eng.*, 29, Article 100757.
- Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., Huang, Z., 2018, Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates, *J. Water Proc. Eng.*, 26, 289-300.
- Choi, J. S., 2014, Effects of Non-Oxidizing Biocides (NOBs) and Total Dissolved Solids (TDS) on biological treatment of reverse osmosis membrane process concentrate, Ph. D. Dissertation, Kyonggi University, Suwon.
- Corsino, S. F., Capodici, M., Torregrossa, M., Viviani, G., 2017, Physical properties and extracellular polymeric substances pattern of aerobic granular sludge treating hypersaline wastewater, *Bioresour. Technol.*, 229, 152-159.
- Corsino, S. F., Trapani, D. D., Torregrossa, M., Viviani, G., 2018, Aerobic granular sludge treating high strength citrus wastewater: analysis of pH and organic loading rate effect on kinetics, performance and

- stability, *J. Environ. Manage.*, 214, 23-35.
- Davis, T. A., Volesky, B., Mucci, A., 2003, A Review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.*, 37, 4311-4330.
- Fang, F., Yang, M. M., Wang, H., Yan, P., Chen, Y. P., Guo, J. S., 2018, Effect of high salinity in wastewater on surface properties of anammox granular sludge, *Chemosphere*, 210, 368-375.
- Ferreira, V. R. A., Amorin, C. L., Cravo, S. M., Tiritan, M. E., Castro, P. M. L., Afonso, C. M. M., 2016, Fluoroquinolones biosorption onto microbial biomass: activated sludge and aerobic granular sludge, *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 110, 53-60.
- Herbert, D., Philipps, P. J., Strange, R. E., 1971, Carbohydrate analysis, *Methods Enzymol. B.*, 5, 265-277.
- Huang, L., Li, M., Si, G., Wei, J., Ngo, H. H., Guo, W., Xu, W., Du, B., Wei, Q., Wei, D., 2018, Assessment of microbial products in the biosorption process of Cu(II) onto aerobic granular sludge: Extracellular polymeric substances contribution and soluble microbial products release, *J. Colloid. Interface Sci.*, 527, 87-94.
- Kim, H. G., 2015, A Study on the effects of Ca²⁺ on biological nitrogen removal in RO concentrate and adsorption treatment, Ph. D. Dissertation, Kyonggi University, Suwon.
- Kim, H. G., Ahn, D. H., Cho, E. H., Kim, H. Y., Ye, H. Y., Mun, J. S., 2016, A Study on the biological treatment of RO concentrate using aerobic granular sludge, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38, 79-86.
- Kim, H. G., Kim, S. S., Kim, S. C., Joo, H. J., 2018, Effects of Ca²⁺ on biological nitrogen removal in reverse osmosis concentrate and adsorption treatment. *J. Ind. Eng. Chem.*, 57, 216-225.
- Krysiak-Baltyn, K., Cavalida, R., Thwaites, B., Reeve, P. J., Scales, P. J., Akkker, B. V. D., Martin, L. G. J. O., Stickland, A. D., Gras, S. L., 2019, Comparison of physical characteristics and dewatering behaviour between granular and floccular sludges generated from the same sewage source, *J. Water Process Eng.*, 29, Article 100785.
- Ladnorg, S., Junior, N. L., Agnol, P. D., Domingos, D. G., Magnus, B. S., Wichern, M., Gehring, T., Costa, R. H. R. D., 2019, Alginate-like exopolysaccharide extracted from aerobic granular sludge as biosorbent for methylene blue: thermodynamic, kinetic and isotherm studies, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7, Article 103081.
- Lee, D. H., 2018, A Study on the kinetic and thermal adsorption characteristics of heavy metal ions by mercapto-impregnated mesoporous silica (MMS) adsorbent, Ph. D. Dissertation, Keimyung University, Daegu.
- Liao, J., Tao, Z., Lin, S., 2019, Theoretical and experimental insights into the electrochemical heavy metal ion sensing with nonconductive nanomaterials, *Curr. Opin. Electrochem.*, 17, 1-6.
- Liu, H., Fang, H. H. P., 2002, Extraction of Extracellular Polymeric Substances (EPS) of sludges, *J. Biotechnol.*, 95, 249-256.
- Liu, Y., Yang, S. F., Xu, H., Woon, K. H., Lin, Y. M., Tay, J. H., 2003, Biosorption kinetics of cadmium(II) on aerobic granular sludge, *Process Biochem.*, 38, 997-1001.
- Lowry, O. H., Rosebrough, N. J., Farr, A. L., Randall, R. J., 1951, Protein measurement with the Folin phenol reagent, *J. Biol. Chem.*, 193, 265-275.
- Mesdaghinia, A., Ghahremani, M. H., Nabizadeh, R., Nasseri, S., Rafiee, M., 2017, Role of COD_{PCP}/COD_{Total} ratio on p-chlorophenol toxicity towards aerobic granular sludge, *J. Ind. Eng. Chem.*, 54, 440-446.
- Mihciokur, H., Oguz, M., 2016, Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 46, 174-182.
- Nekouei, R. K., Pahlevani, F., Assefi, M., Maroufi, S., Sahajwalla, V., 2019, Selective isolation of heavy metals from spent electronic waste solution by macroporous ion-exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, 371, 389-396.
- Park, S. J., Lee, S. H., 2015, A Study on the biological treatment of acid pickling wastewater containing a high concentration of nitrate nitrogen, *J. Korean Soc. Water Environ.*, 31, 253-261.
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Mishra, B. B., Devi, N., 2019, Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae *Scenedesmus sp.*, *J. Clean. Prod.*, 209, 617-629.
- Ramos, C., Suárez-Ojeda, M. E., Carrera, J., 2015,

- Long-term impact of salinity on the performance and microbial population of an aerobic granular reactor treating a high-strength aromatic wastewater, *Bioresour. Technol.*, 198, 844-851.
- Sun, F., Sun, W. L., 2011, Biosorption behavior and mechanism of beryllium from aqueous solution by aerobic granule, *Chem. Eng. J.*, 172, 783-791.
- Tunali, S., Çabuk, A., Akar, T., 2006, Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chem. Eng. J.*, 115, 203-211.
- Van den Akker, B., Reid, K., Middlemiss, K., Krampe, J., 2015, Evaluation of granular sludge for secondary treatment of saline municipal sewage, *J. Environ. Manage.*, 157, 139-145.
- Wan, C., Yang, X., Lee, D. J., Liu, X., Sun, S., Chen, C., 2014, Partial nitrification of wastewaters with high NaCl concentrations by aerobic granules in continuous-flow reactor, *Bioresour. Technol.*, 152, 1-6.
- Wang, L., Liu, X., Lee, D. J., Tay, J. H., Zhang, Y., Wan, C. L., 2018, Recent advances on biosorption by aerobic granular sludge, *J. Hazard. Mater.*, 357, 253-270.
- Wei, D., Li, M., Wang, X., Han, F., Li, L., Guo, J., Ai, L., Fang, L., Liu, L., Du, B., Wei, Q., 2016, Extracellular polymeric substances for Zn (II) binding during its sorption process onto aerobic granular sludge, *J. Hazard. Mater.*, 301, 407-415.
- Wu, X., Li, W., Ou, D., Li, C., Hou, M., Li, H., Liu, Y., 2019, Enhanced adsorption of Zn²⁺ by salinity-aided aerobic granular sludge: performance and binding mechanism, *J. Environ. Manage.*, 242, 266-271.
- Zhu, C., Lei, H., Wang, S., Duan, Z., Fu, R., Deng, J., Fan, D., Lv, X., 2018, The effect of human-like collagen calcium complex on osteoporosis mice, *Mater. Sci. Eng. C*, 93, 630-639.

- 김현구, 주식회사 블루뱅크 연구소장
hgkim@bluebank.kr
- 안대희, 명지대학교 환경에너지공학과 교수
dhahn@mju.ac.kr