

토양세정 유출수에서 중금속 회수에 관한 연구

정동철 · 최창선* · 류두현* · 최상일

광운대학교 환경공학과 신기술 연구소

*진주대학교 생명과학부

1. 서 론

토양세척기법을 이용하여 중금속으로 오염된 토양을 세척하고 나면 용출된 중금속과 유기산이 포함된 세정유출수가 생성되며, 이것을 적절히 처리·처분하지 않으면 2차 오염이 발생되게 된다. 따라서 토양세척후 발생하는 세정유출수로부터 중금속을 고정화하여 고형물로 회수할 필요가 있다.

본 연구에서는 화학적 첨가제의 주입을 통한 불용성 수산화물이나 황화물의 형성 및 침전에 의한 회수방안과 균류의 흡착성을 이용한 회수방안에 대하여 실험적으로 검토하였다. 화학적 침전에 의한 회수방안은 여타 처리방안에 비해 장치 및 유지관리가 간편하고 빠른 시간내에 처리할 수 있다는 장점이 있는 반면 다량의 침전물이 발생될 소지가 있다. 따라서 중금속에 의해 오염된 토양을 세척하고자 할 때 후처리로 필요시 되는 중금속 고정화에 대해서는 이후에도 지속적으로 연구되어야 할 것이다.

2. 실험방법

본 실험에서는 용출된 중금속을 세정유출수로부터 회수에 적합하다고 알려진 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 선택하여 아래와 같이 중금속 회수 실험을 실시하였다. 저분자 유기산인 citric acid를 이용한 중금속 세척시 세정유출수에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 이 첨가되면 pH가 상승하게 되고 <중금속 - Citrate> 착화합물이 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 등과 같은 불용성 수산화물로 바뀌므로써 침전하게 되며 세정유출수는 <Ca - Citrate> 용액으로 바뀌게 된다. 침전물을 분리한 후 세정유출수에 HCl을 첨가함으로써 <Ca - Citrate>가 citric acid로 바뀌게 되므로 citric acid를 재이용할 수 있다.¹⁾ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 도 세정유출수에 주입되면 <중금속 - Citrate>가 PbS 등과 같은 황화물의 형태로 바뀌면서 침전하게 된다. 실험방법은 다음과 같다. 구리 500mg/kg dry soil, 납 1,000mg/kg dry soil로 오염된 토양을 citric acid 50mM 용액으로 세정한 후 용출액을 GF/C를 이용하여 진공 여과한다. 여액 20mL를 원심분리용 50mL tube에 넣고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60g씩 넣고 2시간 동안 진탕하여 충분히 반응시킨 후 10mL를 취하여 10분간 3,000rpm으로 원심분리시켜서 침전시킨 후 상등액을 AAS로 분석하였으며 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 주입에 따른 pH의 변화도 살펴보았다.

균류를 이용한 중금속 회수실험을 위해서 균주는 한국중금속협회에서 구입한 표준 균주 *Aspergillus niger*(ATCC 9029)를 사용하였다. 구입한 균주에 생리식염수를 첨가하여 포자 현탁액을 제조하였다. <Table 1> 과 같은 조성의 한천 평판 배지에 도말한 후 30℃에서 10일간 배양한 후 4℃에서 냉장 보관하였다. 본 배양에 접종하기 전에 petri dish의 포자가 오염이 되지 않게 적당량 생리식염수를 첨가한 후 포자현탁액을 제조하였다. 멩쳐있는 포자를 날개의 포자로 만들기 위해 초음파 세척기로 30초간 degas mode에서 처리하였다. 기본조성은 <Table 1> 과 같고 한천을 배제하고 sucrose의 농도는 20, 40, 80, 160g/L로, phosphate의 농도는 0.3, 1.5, 3, 15, 30mM로 다르게 제조하였다. 배양액은 멸균하기 전에 pH를 5로 조절하고, 500mL의 삼각플라스크에 200mL의 배지를 넣은 후 멸균하였다. 위에서 제조된 포자 현탁액을 hemocytometer를 이용하여 계수한 후, 접종균량에 맞게 희석하여 접종하였다. 접종량은 sucrose의 농도에 대해서는 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ No. of spores/mL, phosphate의 농도에 대해서는 1×10^7 No. of spores/mL으로 접종하였다. 배양은 35℃, 250rpm에서 48시간 진탕 배양하였다. 배양이 종료된 시료는 균체와 배양액을 분리하기 위해서 발효가 종료된 균체를 원심분리기로 3,000g에서 10분간 원심분리시켜 회수하였고 회수된 균체를 homogenizer로 24,000rpm에서 5분간 균질화시킨 다음, 순수(비저항 18M Ω cm)로 세척한 후 원심분리하여(3,000g, 10min) 균체를 회수하였으며, 이와 같은 과정을 반복하여 2회 세척하였다. 세척된 균체를 -60℃ deep freezer에서 1시간동안 얼린 다음 동결 건조기에서 3일간 동결 건조시켰다. 균류를 이용한 중금속 회수를 위해서 먼저 CuCl₂·2H₂O, ZnCl₂를 사용하여 1,000mg/L의 중금속 용액을 제조한 후, Piperazine-N,N'-bis (2-ethanesulfonic acid) buffer 5mM을 tetramethylammonium hydroxide를 이용하여 pH 6.5로 조정한 다음, 이 buffer로 1,000mg/L의 중금속 용액을 희석하여 50mg/L로 제조하였다. Buffer는 금속 이온과 반응하여 착화합물을 만들지 않는 것으로 알려져 있다.³⁾ 제조된 중금속 용액(50mg/L) 25mL에 동결 건조된 균체 0.5mg/mL를 넣고 25℃에서 1시간동안 진탕하며 반응시켜 주었다. 반응액 1mL를 원심 분리(12,000rpm, 10min)하여 입자성 물질을 제거한 다음, AAS를 사용하여 잔류하는 중금속의 농도를 측정하였다.

Table 1. Medium Composition for Spoluration

Components	Composition
Major nutrients(unit : g/L)	
Sucrose	80
Ammonium nitrate	1.6
Magnesium sulfate	1.2
Potassium phosphate	0.4
Agar	15
Minor nutrients(unit : mg/L)	
Ferrous sulfate	0.26
Zinc sulfate	0.67

3. 결과 및 고찰

① 화학적 침전에 의한 중금속 회수

Ca(OH)₂와 Na₂S · 5H₂O를 주입하여 중금속 회수 실험을 한 결과, 적절한 주입량을 도출할 수 있었으며 그때의 pH값을 알 수 있었다. Citric acid 50mM로 세척한 후 세정유출수의 pH는 2.6이었으며 Ca(OH)₂의 농도가 커짐에 따라 세정유출액의 pH도 상승하게 된다. 특히 Ca(OH)₂의 주입농도가 10g/L에서 15g/L, 20g/L로 증가됨에 따라 구리와 납 모두 세정 용출액의 pH값이 4~5부근으로부터 9 및 12정도까지 급격히 변화됨을 알 수 있었다.

구리의 경우 최대한 불용화시켜 분리·회수할 수 있을 때의 세정유출수내의 구리 농도는 0.8mg/L이며 소요되는 Ca(OH)₂은 20g/L 정도이며 이때의 세정유출수 pH는 12 부근이다. 납의 경우 최대한 불용화시켜 분리·회수할 수 있을 때의 세정유출수내의 납 농도는 11mg/L이며 소요되는 Ca(OH)₂ 15g/L 정도이며 이때의 세정유출수 pH는 9부근으로 납이 구리보다 낮은 pH에서 침전이 최대한 발생되는 것을 알 수 있었다.

Na₂S · 5H₂O를 주입하여 중금속을 회수하는 경우는 주입에 따른 pH의 변화율이 Ca(OH)₂에 비해 상당히 완만하며, 특히 납의 경우 적은 양으로도 쉽게 침전이 되고 있었다(Fig. 1).

② 균류를 이용한 중금속 회수

각 중금속에 대한 포화곡선에서 포화량의 90%에 도달하는 시간이 반응 후 10시간 후에 나타났고, 22시간 이후에는 완전히 포화되어 더 이상의 흡착이 일어나지 않았다. 그러나 처음 반응시킨 후 1시간 후와 완전히 포화된 상태의 차이를 건조 세포에 대한 중금속 흡착량을 비교하여 보면 1% 안팎의 차이를 보인다. 접종량에 따른 중금속 흡착량을 비교하면 1×10^4 No. of spores/mL > 1×10^7 No. of spores/mL > 1×10^5 No. of spores/mL > 1×10^6 No. of spores/mL의 순서로 흡착되었다(Fig 2).

접종량의 변화에 따른 중금속 흡착성의 변화는 접종량이 1×10^6 No. of spores/mL까지 증가할수록 흡착량이 감소하다가 1×10^7 No. of spores/mL에서 다시 증가하였다. 중금속은 Cu > Zn 순으로 흡착되었으며, 최대 흡착은 1×10^4 No. of spores/mL에서 일어났다.

배양액 중 phosphate의 농도가 증가함에 따라 균체에 의한 중금속 흡착량은 증가하고 있고 Cu가 Zn보다 잘 흡착되었다. 배양액 중 sucrose의 농도가 변함에 따라 각 접종량에서 중금속의 흡착량을 비교해 본 결과, 여러 sucrose 농도조건에서 접종량에 따라 증감의 변화를 보여주나, sucrose의 농도의 변화에는 상관관계가 없었다.

4. 결 론

- 1) Ca(OH)₂의 경우는 주입량의 증가에 따라 pH가 급격히 상승하는 것을 알 수 있다.
- 2) 구리와 납 모두 세정 용출액의 pH값이 4~5부근으로부터 9 및 12정도까지 급격히 변화됨을 알 수 있었다.
- 3) 구리에 대해서는 Ca(OH)₂ 20g/L 적용시 (pH=12), 납에 대해서는 15g/L 적용시 (pH=9) 최대 회수효율을 얻을 수 있었고 Na₂S · 5H₂O를 투입시 최대 회수효율을 얻기 위해서는 납에

대해서는 1.5g/L, 구리에 대해서는 15g/L를 적용하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

4) 접종량에 따른 중금속 흡착량을 비교하면 1×10^4 No. of spores/mL > 1×10^7 No. of spores/mL의 변화에 따른 중금속 흡착성의 변화는 접종량이 1×10^6 No. of spores/mL까지 증가할수록 흡착량이 감소하다가 1×10^7 No. of spores/mL에서 다시 증가하였고 중금속은 Cu > Zn 순으로 흡착되었으며, 최대 흡착은 1×10^4 No. of spores/mL에서 일어남을 알 수 있었다.

5) 접종량의 변화에 따른 중금속 흡착성의 변화는 접종량이 1×10^6 NO. of spores/mL까지 증가할수록 흡착량이 감소하다가 1×10^7 NO. of spores/mL에서 다시 증가하였고 중금속은 Cu > Zn 순으로 흡착되었으며, 최대 흡착은 1×10^4 NO. of spores/mL에서 일어남을 알 수 있었다.

6) 배양액 중 phosphate의 농도가 증가함에 따라 균체에 의한 중금속 흡착량은 증가하고 있고 Cu가 Zn보다 잘 흡착되는 것을 알 수 있었다.

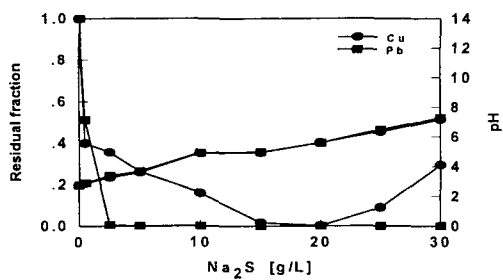


Fig 1. Residual Fraction and pH vs. Na₂S Concentration

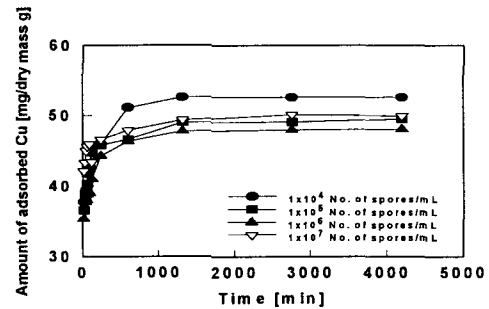


Fig 2. The Variation of Cu Adsorption a Various Inoculation Levels and Reaction Times

참 고 문 헌

- 1) 장암, 최용수, 김인수 (1996), 폐광산지역에서 발생하는 중금 속의 chemical Fixation 을 위한 토양의 물리화학적 특성실험과 Bentonite의 흡착실험, 토양환경학회, 96 추계 학술발표회 논문발표.
- 2) 강순기 (1994), The Mobilization of Heavy Metals from Contaminated Soil Using Low Molecular Weight Organic Acids, Ph. D. Thesis, Oregon State University.
- 3) Good N. E., G. D. Winget, W. Winter, T. N. Connolly and S. Izawa and R. M. M. Singh, Hydrogen Ion Buffers for Biological Research, *Biochemistry*, 5, 2, p467-477, 1966.