

## 생물고분자를 이용한 중금속 제거/회수에 관한 연구

안 대 희 · 정 윤 철  
한국과학기술연구원 환경·CFC 연구부

### Removal/Recovery of Heavy Metals Using Biopolymer

Dae-Hee Ahn and Yun-Chul Chung

Division of Environmental and CFC Technology, Korea Institute of Science and  
Technology P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

#### ABSTRACT

*Zoogloea ramigera* 115, well known type of bacteria to produce slime in sewage plants, was selected for biopolymer production. The extracted biopolymer showed high uptake capacity of metals such as cadmium and zinc. Especially the fermentor broth itself showed high adsorption of metal and could be used a biosorbent without an additional separation process. Biopolymer was immobilized into beads of calcium alginate and used in a packed bed reactor for the purpose of valued metals recovery. The biopolymer showed high removal efficiencies of 80% or greater for Cu, Cd, Mn and Zn, and high stability in sorption-desorption-resorption experiments. The immobilized biopolymer systems were found to be comparable to other metal removal systems such as ion exchange resins and to be of potential industrial application value.

#### 서 론

유가자원으로서의 금속의 가치가 증가할 뿐만 아니라 자연환경에 방출되는 유독성 금속들의 생태학적 영향에 대한 우려가 커짐에 따라 폐수, 지하수, 토양 또는 폐기물에서 금속을 제거, 회수하는 많은 연구가 수행되고 있다.

기존 중금속 폐수의 처리방법으로는 산화/환원법, 응집침전법, 흡착, 이온교환법, 전기분해법, 중화법, 추출법 등이 있는데 응집침전법과 이온교환수지를 이용하는 이온교환수지법이 가장 많이 쓰여지고 있다. 이들 공정들은 특히 용액 내에 1~100mg/l 정도의 금속들이 함유되어 있을 때에는 비효율적이거나 비용이 아주 비싼 단점이 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소비가 상대적으로 낮은 장점을 가지고 있기 때문에 가장 보편적으

로 사용되고 있는 방법이나, 중금속 제거율이 낮고 많은 양의 화학응집제가 사용되어 침전되는 슬러지 처리 등의 큰 문제점을 지니고 있다. 이온교환수지법은 침전법에 비하여 제거율이 높고 저농도의 중금속 이온을 선택적으로 제거할 수 있는 장점이 있으나, 고가의 수지를 사용하여야 하기 때문에 금속의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우 다른 처리법에 비하여 비경제적이라 할 수 있다.

어떤 형태의 미생물은 수동적인(passive) 흡착 및 착화합물 형성으로 비교적 많은 양의 금속이온들을 보유할 수 있다. 이것을 일반적으로 생물흡착이라 한다. 생물흡착 현상의 발견과 개발의 장점은 저렴한 가격과 어떤 경우 특정한 금속에 대해 특별히 높은 흡착능을 가지고 있는 것이다(1, 2). 예를 들면, Volesky와 Kuyucak에 의한 특허에서 *Sargassum natans* 같은 해양조류는 다른 처리없이 건조시켜 금

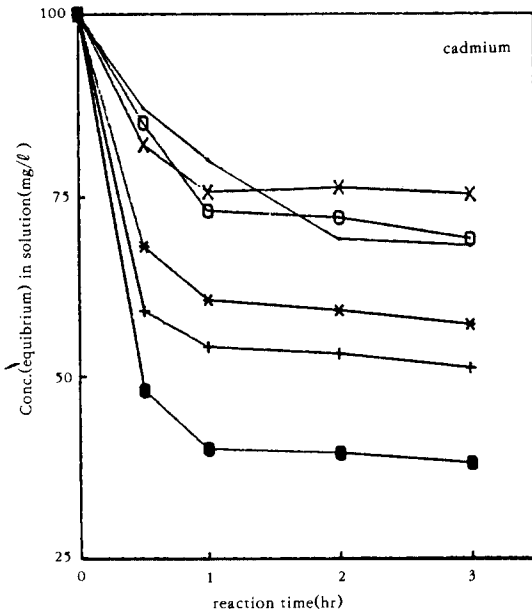


Fig. 2. Equilibrium concentration changes of Cd<sup>2+</sup> for different sorbent materials(Cd<sup>2+</sup> initial concentration 100ppm, each sorbent 500ppm, Chungryang sludge(•), distillery waste(x), anaerobic sludge(●), biopolymer(0), cell/polymer(\*), fermentor broth(+)).

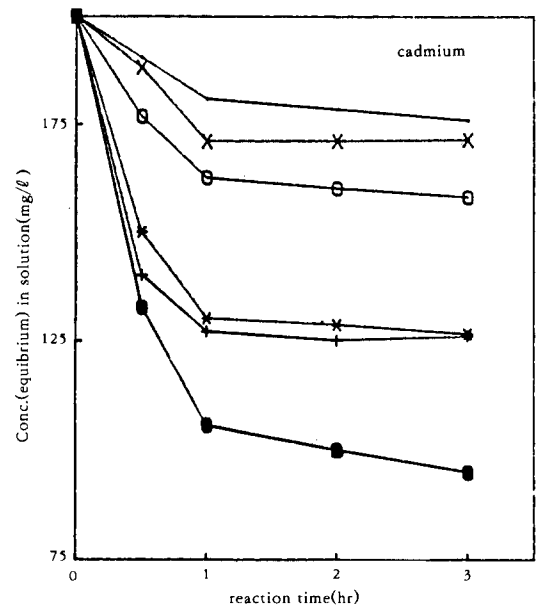


Fig. 3. Equilibrium concentration changes of Cd<sup>2+</sup> for different sorbent materials(Cd<sup>2+</sup> initial concentration 200ppm, each sorbent 500ppm, Chungryang sludge(•), distillery waste(x), anaerobic sludge(●), biopolymer(0), cell/polymer(\*), fermentor broth(+)).

있어서 미생물 주위에 slime 형태로 존재하는 고분자 matrix 구조 자체가 비건조가 건조시킨 경우에 비해서 더 안정적이기 때문에 추측된다. 이처럼 fermentor broth 자체로 투여한 경우가 가장 높은 흡착성능을 나타냄으로써, 미분리상태인 broth 상태의 생물고분자를 직접 투여 사용하여 생물고분자 추출을 위한 경비를 절감할 수 있을 것으로 기대된다.

Fermentor broth와 시중에서 판매되고 있는 양이온교환 수지(상품명: SKIB)와의 Cd<sup>2+</sup>에 대한 흡착성능을 비교한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fermentor broth가 이온교환수지에 비하여 넓은 농도 범위에서 우수한 흡착성능을 나타내었다. 이러한 결과는 생물고분자의 수처리제로서의 사용 가능성을 제시하는 결과로 생각된다.

**흡착반응기 실험**

Calcium alginate에 고정화된 생물고분자를 충전

물질로 사용하여 Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>에 대한 충전층 칼럼에서의 흡착실험 결과를 Table 1~4에 나타내었다. Cd<sup>2+</sup> 경우는 30 batch 후 초기농도의 82%의 흡착률을 나타냈으며, Zn<sup>2+</sup>의 경우는 85.4%, Mn<sup>2+</sup>의 경우는 78%, Cu<sup>2+</sup>의 경우는 84.2%의 흡착률을 나타냈다.

각 중금속의 흡착실험 이후 NTA를 이용한 탈착 실험의 결과는 각 금속별로 차이를 나타내어 Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>의 경우는 3hr 이후 70% 이상의 탈착률을 나타냈으며, Cd<sup>2+</sup>의 경우는 60%, Mn<sup>2+</sup>의 경우는 20%의 낮은 탈착률을 보였다. 탈착 이후의 bead의 재흡착실험의 결과, Cd<sup>2+</sup>의 경우 초기 농도의 78%, Zn<sup>2+</sup>의 경우 81%, Mn<sup>2+</sup>의 경우 75%, Cu<sup>2+</sup>의 경우 81%의 흡착률을 나타냈다. 즉, Cd<sup>2+</sup>의 경우 4%, Zn<sup>2+</sup>의 경우 5%, Mn<sup>2+</sup>의 경우 2.5%, Cu<sup>2+</sup>의 경우 3% 정도씩 탈착 후 재흡착시 흡착성능이 떨어지는 것으로 나타났다. 향후 과제로 흡착제의 안정성 유

에 대해서 아주 높고 선택성 있는 흡착이 가능했다(3, 4). 이러한 발견은 풍부하고 재생 가능하며, 매우 경제적으로 얻을 수 있는 어떠한 천연물질이나 대규모의 산업발효공정에서 나오는 부산물인 여러 형태의 바이오매스들을 이용하여 저렴한 가격으로 높은 흡착능을 가지는 생물흡착제의 이용에 대한 잠재성을 제시한다(5, 6).

중금속이온의 생물흡착에 대한 연구는 크게 세균, 곰팡이와 조류에 관하여 수행되고 있다(7-9). 혼합 배양 미생물에 의한 생물흡착이나 미생물 유도체에 의한 생물흡착에 관한 연구도 보고되어 있다(10-12). 특히 미생물 유도체에 의한 생물흡착의 경우에 있어서는 점성이 있는 고분자 물질을 세포벽 주위에 가지고 있거나 주위의 용액으로 고분자를 내보냄으로써 흡착을 용이하게 할 수 있는 박테리아의 이용은 효과적이라 할 수 있다(13).

본 연구는 미생물 세포, 또는 세포벽으로부터 생성되는 고분자 물질을 이용하여 폐수, 지하수, 토양 등에 함유된 중금속 제거/회수를 목적으로 하여 문헌조사 및 기초실험에 의해 확보한 균주 및 바이오매스를 이용하여 중금속 흡착실험과 중금속 제거 및 회수 능력을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 사용한 바이오매스

본 실험에서는 *Zoogloea ramigera* 115와 이 미생물에서 추출한 생물고분자와 중금속 흡착 특성을 조사하기 위하여 1) fermentor broth, 2) 건조세포 및 생물고분자, 3) 추출한 생물고분자 각각의 경우에 있어서 중금속 흡착실험을 실시하였고, 활성슬러지, 주정폐수, 혐기성 반응조의 입상슬러지 등의 폐바이오매스의 중금속 흡착 특성을 조사하여 정량적으로 결정하였다.

### 회분식 실험

Jar-test에서 상기 바이오매스 각각의  $Cd^{2+}$ 에 대한 시간에 따른 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험은  $Cd^{2+}$ 의 농도를 100ppm, 200ppm, 300ppm으로 하고, 온도는 상온, 흡착시간은 각각 0.5, 1, 2, 3, 4hour, 회전속도 300rpm, pH 6.0으로 하였으며 각 시간별로 반응 후 각 플라스크에서 일정량씩 시료를 채취하여 여과한 후, 여과된 시료액을 Atomic absorption spectrophotometer를 이용하여 분석하였다.

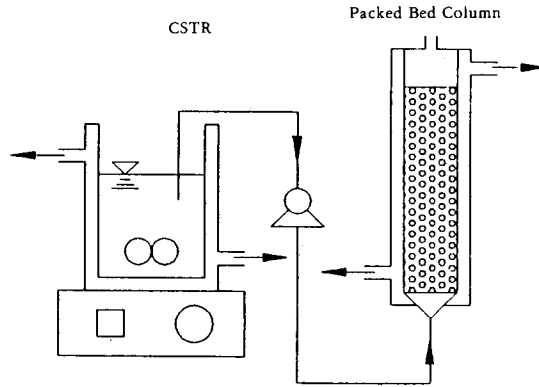


Fig. 1. Schematic diagram of the differential reactor.

### 흡착반응기 실험

*Zoogloea ramigera* 115 배양액으로부터 추출한 생물고분자(13)를 calcium alginate에 고정화시킨 후 충전층 칼럼을 이용하여  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  등의 중금속에 대한 흡착실험을 수행하였다. 고정화된 bead의 충전층 칼럼을 Fig. 1에 나타내었다. bead 크기는 2mm로 균일하게 제조하였으며 충전층 컬럼의 EBTV(empty bed total volume)는 500ml이다. 반응기의 체류시간을 1시간으로 하여 각 중금속 별로 30batch 실험을 한 후, bead에 흡착되어 있는 중금속을 0.48% NTA(nitilotriacetic acid)를 이용하여 탈착시켰다(14). 탈착 이후의 bead의 흡착성능을 조사하기 위하여 각 금속별로 재흡착실험을 수행하였다. 이때에도 반응기의 체류시간을 1시간으로 하였으며 각 중금속별로 30batch 실험을 한 후, 유출액을 AAS를 이용하여 분석하였다.

## 결과 및 고찰

### 회분식 실험

$Cd^{2+}$ 의 농도 변화에 따른 각 바이오매스의 시간별 흡착실험의 결과를 Fig. 2~5에 나타내었다. 흡착량은 fermentor broth, 건조세포/생물고분자, 생물고분자, 입상슬러지, 주정폐수 원액, 활성슬러지의 순서로 나타났다. 생물고분자가 함유된 fermentor broth의 경우 활성슬러지에 비하여 5배 이상의 흡착능력을 보여주고 있다. Fermentor broth의 경우 건조세포/생물고분자나 추출한 생물고분자보다 더 높은 흡착성능을 나타낸 이유는 중금속을 흡착하는데

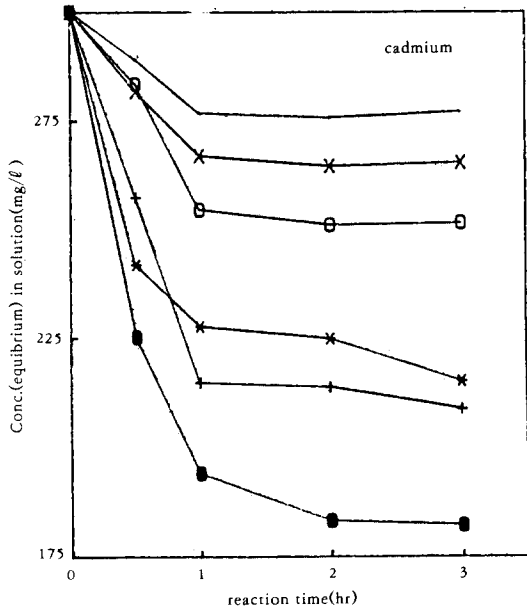


Fig. 4. Equilibrium concentration changes of Cd<sup>2+</sup> for different sorbent materials(Cd<sup>2+</sup> initial concentration 300ppm, each sorbent 500ppm, Chungryang sludge(•), distillery waste(×), anaerobic sludge(●), biopolymer(○), cell/polymer(\*), fermentor broth(+)).

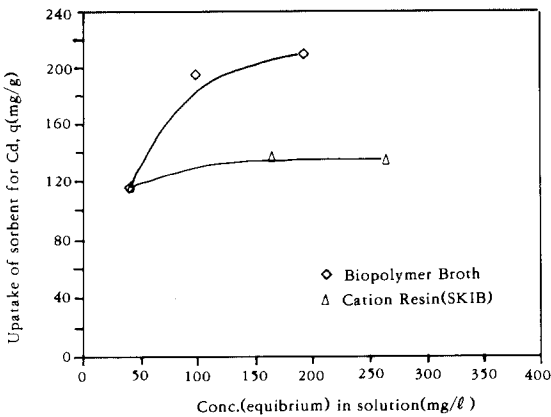


Fig. 6. Comparison with biopolymer and cation resin in the uptake of cadmium.

지를 위한 고정화 방법의 개발, 다단계 칼럼을 이용한 흡착, 탈착, 새흡착제 공급 등의 연속고정 개발을

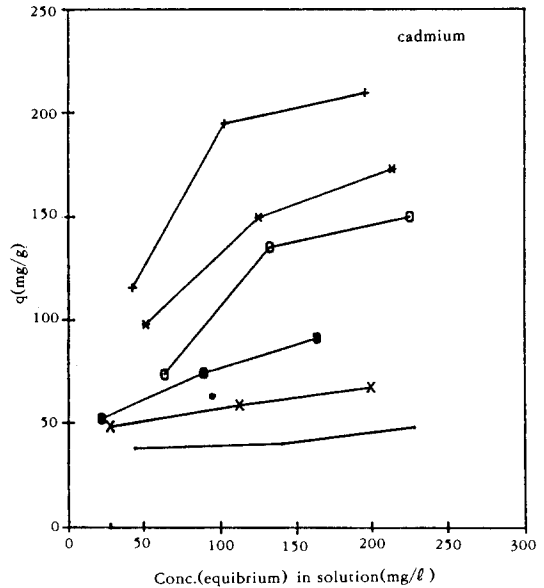


Fig. 5. Adsorption isotherms of Cd<sup>2+</sup> for different sorbent materials(Langmuir model, each sorbent 500ppm, Chungryang sludge(•), distillery waste(×), anaerobic sludge(●), biopolymer(○), cell/polymer(\*), fermentor broth(+)).

Table 1. Adsorption of Cd by biopolymer immobilized into Ca-alginate beads.

Batch number	Concentration of Cd in initial solution(mg/l)	Concentration of Cd in effluent (mg/l)	% removed
1	107	8.3	92.2
5		8.6	92.0
15		10.8	89.9
20		9.6	91.0
25		17.4	84.3
30		19.3	82.0

위한 연구가 수행되어야 할 것이다.

본 연구의 결과, 생물고분자를 이용한 처리시스템은 저농도 중금속 폐수 또는 중금속으로 오염된 지하수 처리, 오염 토양정화 등에 활용이 가능할 것으로 기대되며, 제거효율이 높고, 에너지 절약, 처리장의 소형화, 경비 절감 등의 특성을 갖는 유사생물학적 처리공정에 응용이 가능할 것으로 판단된다.

**Table 2. Adsorption of Zn by biopolymer immobilized into Ca-alginate beads.**

Batch number	Concentration of Cd in initial solution(mg/ℓ)	Concentration of Cd in effluent (mg/ℓ)	% removed
1	112	4.9	95.6
5		5.9	94.7
15		11.6	89.6
20		18.3	83.7
25		14.3	87.2
30		16.4	85.4

**Table 3. Adsorption of Mn by biopolymer immobilized into Ca-alginate beads.**

Batch number	Concentration of Cd in initial solution(mg/ℓ)	Concentration of Cd in effluent (mg/ℓ)	% removed
1	104	8.1	92.2
5		8.3	92.0
15		11.2	89.2
20		12.3	88.2
25		14.4	85.0
30		22.9	78.0

**Table 4. Adsorption of Zn by biopolymer immobilized into Ca-alginate beads.**

Batch number	Concentration of Cd in initial solution(mg/ℓ)	Concentration of Cd in effluent (mg/ℓ)	% removed
1	109	6.1	94.4
5		8.7	92.0
15		11.0	89.9
20		9.8	91.0
25		13.3	87.4
30		17.2	84.2

## 요 약

생물고분자 생산을 위하여 오니에서 slime을 생산하는 *Zoogloea ramigera* 115를 선택하였다. 추출한 생물고분자는 카드뮴, 아연 같은 금속에 대해서 높

은 흡착성능을 나타냈다. 특히 발효조 broth는 높은 흡착성능을 나타냄으로써 부가적인 분리공정없이 생물흡착체로서 사용 가능할 것이다. 생물고분자는 calcium alginate에 bead 형태로 고정화되어 유가금속 회수를 위하여 충전층 반응기에 사용되었다. 생물흡착제는 구리, 카드뮴, 망간, 아연에 대하여 80% 또는 그 이상의 높은 제거율을 나타냈으며 흡착-탈착-재흡착 실험에서 높은 안정성을 나타냈다. 고정화된 생물고분자 시스템은 이온교환수지와 같은 다른 중금속 제거 시스템과 경쟁력 및 잠재적인 산업상 응용 가능성을 보였다.

## 참고문헌

1. M. Tsezos and B. Volesky(1982), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 385.
2. M. Tsezos and D. M. Keller(1983a), *Iotechnol. Bioeng.*, **25**, 201.
3. N. Kuyucak and B. Volesky(1989), *Bio-recovery*, **1**, 155.
4. N. Kuyucak and B. Volesky(1987), *IPMI, allen-town, PA*, P. 571.
5. D. Khummonqkol, G. S. Canterfold and C. Fryer(1982), *Biotechnol. Bioeng.*, **24**, 2643.
6. T. A. Horikoshi, Nakajima and T. Sakaguchi (1981), *Agri. Biol. Chem.*, **45**, 781.
7. D. W. Darnall(1991), *Biological Processes*, **3**, 65.
8. R. M. Aichin and A. C. R. Dean(1979), *Mocrobio. Lett.*, **9**, 55.
9. G. W. Standberg(1980), *Symp. on Microbial Process for Metals Accumulation and S/N Removal from Fuels. ACS meeting.*
10. P. O. Nelson, A. K. Chung and M. C. Hudson (1981), *J. Water Pollut. Control Fed.*, **53**, 1323.
11. R. A. A. Muzzarelli and L. Sipos(1971), *Talanta*, **18**, 853.
12. R. A. A. Muzzarelli, R. Tanfani., G. Scarpini and E. Tucci(1980), *J. Appl. Biochem.*, **2**, 54.
13. 안대회 · 권해수 · 정윤철(1992), *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **7**, 3, 166.
14. A. Norberg and S. Rydin(1984), *Biotechnol. Bioeng.*, **26**, 265.