

## 미생물흡착을 이용한 수은과 납의 제거에 관한 비교 연구

서정호\* · 서명교 · 광영규 · 강신묵 · 노종수 · 이국의\*\* · 최윤찬\*\*\*

\*울산전문대학 공업화학과, 동의공업전문대학 환경공업과,  
\*\*동의공업전문대학 화학공업과, \*\*\*연세대학교 환경공해연구소

## A Comparative Study for Removal of Mercury and Lead by Microorganisms

Jung Ho Suh\*, Myung Gyo Suh, Young Kyu Kwak, Shin Mook Kang,  
Jong Su Roh, Kook Eui Lee\*\* and Yoon Chan Choi\*\*\*

\*Dept. of Industrial Chem., Ulsan College

Dept. of Environ. Eng., Dongeui Technical College

\*\*Dept. of Chem. Eng., Dongeui Technical College

\*\*\*Institute for Environ. Research, Yonsei University

### ABSTRACT

A study on the removal of mercury and lead by microorganisms, *Saccharomyces cerevisiae* and *Aureobasidium pullulans*, was performed, in which the comparison of adsorption model between these two heavy metals was done. The amounts of mercury removed were more than those of lead in both microorganisms. In case of mercury, the adsorption isotherm of *S. cerevisiae* was accorded with Langmuir model but *A. pullulans* was followed to Freundlich model. In the case of lead, however, the adsorption isotherm had opposite results. The adsorption rate of mercury to *S. cerevisiae* was faster than that of *A. pullulans*, but in the case of lead, it revealed contrary results. It seems, therefore, that the type of microorganisms used as biosorbents should be selected differently with the type of heavy metals removed for applying these to real adsorption process.

**Keywords** : Mercury, Lead, Adsorption, *Saccharomyces cerevisiae*, *Aureobasidium pullulans*

### I. 서 론

급속한 산업의 발전은 인류에게 물질문명의 풍요를 안겨주었지만 다양한 오염물질의 발생으로 자연생태계의 파괴도 더불어 제공하였다. 하천이나 강으로 배출되는 일반하수, 산업폐수, 각종 폐기물의 매립 및 농약살포 등의 다양한 오염물질의 배출로 인해 지구 환경이 파괴되고 있을 뿐만 아니라 인류의 건강까지도 위협당하고 있다. 특히 생산활동의 과정에서 배출되는 산업폐수는 유해 중금속을 다량 함유하고 있어 적절한 처리없이 배출될 경우 생태계의 먹이사슬에 의한 농축효과(biomagnification)로 인해 그 피해가 급격히 확산될 수 있다. 또한 중금속은 폐수내에 다양한 형태로 존재하며 그 형태에 따라

인체에 미치는 영향도 다양하다. 예를 들면, 크롬은 6가 혹은 3가 형태로 존재하는데 6가의 상태에서는 신장장애, 순환기 질환 등을 유발하나 3가 형태는 인체에 거의 무해하다고 알려져 있으며, 수은은 페닐, 메틸, 무기 2가 이온과 함께 혹은 수은 단독으로 배출되며 다양한 유독성을 나타낸다. 따라서 이러한 폐수중에 존재하는 중금속의 제거와 회수는 인류의 미래를 대비한 매우 중요한 과제로 많은 관심과 연구가 진행되고 있다.<sup>1,2)</sup>

현재 배출되고 있는 상당량의 중금속은 용액상태나 고체상이며 이것을 처리하는 데 다양한 기술이 이용되고 있으며,<sup>3)</sup> 많이 사용되고 있는 공정으로는 침전, 용매추출법, 막공정, 흡착, 이온교환수지법 등이 있으나 침전법과 용매추출법은 2차 오염원이 발

생하므로 후공정이 요구되며, 막분리법은 막의 손상을 방지하기 위하여 처리 오염원의 전처리가 반드시 필요하다. 또한 이온교환수지법은 상수처리용으로 많이 이용되고 있으나, 수중에 포함되어 있는 미네랄 성분도 더불어 흡착되는 단점을 가지고 있다. 최근에는 일부 중금속만 선택적으로 제거할 수 있는 이온교환수지가 개발되어 시판되고 있으나 상당히 고가이다.<sup>4)</sup>

최근 이러한 문제점을 해결하고자 용액중의 중금속을 제거하는데 미생물 흡착(biosorption) 공정이 적용되고 있다.<sup>5,7)</sup> 미생물 흡착이란 살아있는 미생물 또는 죽은 미생물을 이용하여 용액중의 중금속과 방사성 물질 등을 세포벽, 세포막, 세포질 및 세포외고분자물질 등에 흡착 또는 축적시키는 것을 말한다.<sup>8)</sup> Yeast, bacteria, fungi 및 algae와 같은 미생물이 중금속을 잘 제거할 수 있다는 것은 오래전부터 보고되어 왔다.<sup>9,11)</sup> 그 이유는 다당류, 단백질 및 지방질로 구성된 미생물 세포벽에 존재하는 carboxylate, hydroxyl, sulphate, phosphate 및 amino 리간드에 중금속이 잘 흡착될 수 있기 때문이다. 또한 이러한 미생물 흡착제로는 발효공정이나 폐수처리장에서 발생하는 폐 biomass를 이용하기 때문에 손쉽게 구할 수 있고, 가격이 저렴하며, 폐자원을 가공 처리없이 그대로 이용할 수 있어 경제적이며, 미생물의 종류에 따라 특정 중금속을 선택적으로 흡착하는 성질을 가지고 있어 산업폐수 내 함유된 독성 중금속의 처리 및 고가의 중금속 회수에도 사용 가능하다.

본 연구는 용액중에 존재하는 독성 중금속인 수은과 납을 발효공정에 많이 사용되는 균류인 *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans*를 이용하여 제거할 때 두 미생물에 의한 수은과 납의 제거량 및 제거모델에 대해 비교 고찰하였다.

## II. 이론적 고찰

### 1. 흡착평형과 흡착등온모델

고체-액체계간의 흡착이 평형상태에 도달하게 되었을 때, 고체와 액체사이에서 이루어지는 용질의 분배비는 흡착과정의 평형점을 정하는 척도가 된다. 또한 이러한 분배상태를 일정한도의 평형상태에서 용액 중에 남아있는 용질의 농도( $C_e$ )와 흡착제 단위 질량당 흡착된 용질의 양( $X/M$ )으로 표시한 것을 흡착등온식이라 정의하며,<sup>2)</sup> 미생물 흡착공정에서 사용되는 흡착평형모델도 다른 흡착공정에서 일반적으

로 사용되는 Langmuir 모델 또는 Freundlich 모델을 따른다고 알려져 있다.<sup>11)</sup>

Langmuir 모델은 다음식으로 표현되며

$$q_e = \frac{bC_e q_{\max}}{1 + bC_e} \quad (1)$$

여기서  $q_e$ 는 평형상태에서 미생물의 흡착량,  $q_{\max}$ 는 미생물에 의한 최대흡착량,  $C_e$ 는 용액중의 평형농도,  $b$ 는 흡착에너지와 관계있는 상수이다. 이 식을 선형화하기 위해 역수를 취하면 아래식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2)$$

Freundlich 등온모델은 물리흡착을 나타내는 것으로 다분자층을 형성하며, 미분흡착열이 표면 덮힘 정도에 따라 지수적으로 감소한다는 가정에서 시작하는데 일반적인 형태는 다음과 같다.

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (3)$$

여기서  $k$ 는 흡착 능력의 정도를,  $1/n$ 은 흡착세기를 나타내는 상수이다.

식 (3)의 양변에 로그를 취하여 선형화할 수 있다.

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

### 2. 흡착속도모델

미생물을 이용한 중금속 흡착에서 평형에 관한 연구와 더불어 미생물에 의한 중금속 흡착속도도 반드시 고려되어야만 한다. 흡착등온모델은 중금속과 미생물에 따라 흡착평형에 도달했을 때의 제거 가능한 최대 흡착량과 중금속에 대한 친화도는 제공하지만, 흡착과정을 공정에 적용하고자 할 경우 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간 및 반응기의 크기를 결정하는데 필요한 단위 시간 당 미생물의 중금속 제거량의 자료를 제공해 주지는 못한다. 그러므로 미생물 흡착공정에 사용될 흡착제로 적절한 미생물을 선택할 때 선택 기준으로 흡착속도를 측정하는 것은 필수적인 자료가 된다.<sup>12)</sup> Norris와 Kelly<sup>13)</sup> 및 서정호 등<sup>14)</sup>은 중금속이 미생물에 의해 제거되는 메카니즘을 Michaelis-Menten kinetic으로 제시하고 실험결과가 제시한 모델에 잘 일치함을 보였다. 본 실험에서도 *S. cerevisiae*와 *A. pullulans*에 의한 납과 수은의 제거 메카니즘이 Michaelis-Menten kinetic

에 적용된다고 가정하여 다음과 같이 나타내었다.

$$r_{ad} = \frac{r_{max}C_0}{\alpha + C_0} \quad (5)$$

위 식은 선형화시켜 식 (5)와 같이 나타낼 수 있으며 이 식의 기울기와 절편으로 최대흡착속도( $r_{max}$ )와 흡착속도상수( $\alpha$ )를 구할 수 있다.

$$\frac{1}{r_{ad}} = \frac{1}{r_{max}} + \frac{\alpha}{r_{max}C_0} \quad (6)$$

### III. 실험

#### 1. 미생물 및 배양조건

본 연구에 사용된 미생물은 효모인 *Saccharomyces cerevisiae* KCTC 1199와 불완전균류인 *Aureobasidium pullulans* KFCC 10245이다. *S. cerevisiae*는 오랫동안 인류가 이용해 온 미생물 중 하나로, 빵의 제조나 알코올 발효에 사용되고 있으며, 최근 미생물 흡착공정에 많이 이용되고 있다.<sup>11,13)</sup> *A. pullulans*는 *Aspergillus niger* 등과 함께 올리고당을 생산하는 미생물로 무성포자인 분생자가 자낭에 싸여있고 yeast-like, hypae, chlamyospore와 같은 여러 가지 형태(polymorphic)로 존재하기 때문에 불완전 균류(imperfect fungus)라 불린다.<sup>15)</sup>

두 미생물의 성장배지를 Table 1에 나타내었으며, 300 ml 용량의 마개달린 플라스크에 배양액 부피를 100 ml로 하여 균체를 1.5 ml 접종시킨후, shaking incubator에서 교반속도를 150 rpm으로 하고, 30°C를 유지시키면서 48시간 배양하였다. 진탕배양 완료 후 3000 rpm에서 15분 동안 원심분리시키고 증류수로 세척하는 과정을 세 번 반복하여 균체를 회수하였다. 회수된 균체는 흡착 실험에 사용되기 전까지 4°C에서 냉장보관시켰다.

**Table 1.** Compositions of growth medium for *S. cerevisiae* and *A. pullulans* (unit : g/l)

Composition	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	<i>Aureobasidium pullulans</i>
glucose	2.5	
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		5
NH <sub>4</sub> Cl	0.33	
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.03	2
yeast extract	2	20
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.01	
NaNO <sub>3</sub>		15

#### 2. 중금속

본 실험에 사용된 중금속은 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O와 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 중금속 표준원액 농도를 1000 mg/l로 제조하여 실험시 필요한 농도로 희석하여 사용하였다.

#### 3. 흡착 실험

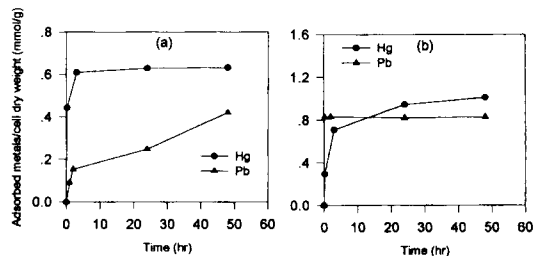
중금속 흡착실험은 300 ml Erlenmeyer flask에 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O와 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 표준용액을 증류수에 희석시켜 원하는 농도의 두배로 조절된 중금속 용액과 균체 용액을 1:1로 섞은 후 shaking incubator에서 30°C, 150 rpm으로 실시하였다. 일정한 시간이 지난 다음 약 1.8 ml의 샘플을 채취하여 원심분리한 후 상등액을 희석하여 잔류 농도를 atomic absorption spectrophotometer(Perkin Elmer model 3300)로 측정하였다. 균체건조무게는 균체 용액의 optical density를 측정하여 구하였으며, 구해진 잔류 중금속 농도와 초기 중금속 농도의 차이를 균체건조무게로 나누어 흡착된 중금속의 량을 계산하였다.

#### 4. 흡착속도 실험

중금속의 초기 농도를 50-500 mg/l로 바꾸어 가며 각 중금속 농도에서 일정시간(10 min) 동안 흡착된 중금속 양을 구하여 초기속도법으로<sup>16)</sup> 흡착속도( $r_{ad}$ )를 구한 다음 식 (6)의 기울기와 절편으로부터 최대흡착속도와 흡착속도상수를 구하였다.

### IV. 결과 및 고찰

*S. cerevisiae*와 *A. pullulans*를 사용하여 단독으로 존재하고 있는 수은과 납을 제거할 때 시간에 따른 제거량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 *S. cerevisiae*의 경우에는 납 보다 수은을 더 많



**Fig. 1.** Adsorption of mercury and lead in its pure solution by *S. cerevisiae*(a) and *A. pullulans*(b). Initial concentration of each component was 1 mmol/l and cell dry weight was about 1.0 g/l.

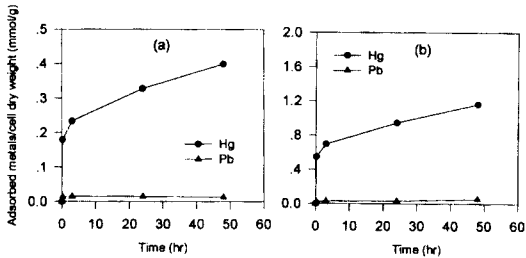


Fig. 2. Adsorption of mercury and lead in its mixed solution by *S. cerevisiae*(a) and *A. pullulans*(b). Initial concentration of each component was about 0.63 mmol/l and cell dry weight was about 0.74 g/l.

이 제거하였으나 *A. pullulans*는 납과 수은의 제거량이 거의 비슷하나 수은이 약간 더 높은 것을 알 수 있었다. 평형에 도달하는 시간은 *S. cerevisiae*의 경우 납이 수은에 비해 오래 소요되었으며, *A. pullulans*는 수은을 제거하는 경우가 납을 제거하는 경우 보다 평형에 도달하는 시간이 오래 소요됨을 알 수 있었다. 그러나 수은과 납의 제거량은 둘 다 *A. pullulans*가 *S. cerevisiae* 보다 더 높은 것을 알 수 있었다. 따라서 *A. pullulans*에 두 금속과 결합할 수 있는 자리(site)가 더 많이 분포하고 있는 것으로 판단할 수 있었다.

Fig. 2는 *S. cerevisiae*와 *A. pullulans*의 수은과 납 두 중금속에 대한 선택도를 알기 위하여 두 중금속 혼합용액에 미생물 흡착제를 투입하여 시간에 따른 제거량을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 것과 같이 두 미생물에서 모두 납에 비해 수은의 제거량이 월등히 많은 것을 알 수 있었으며 납은 거의 제거가 되지 않는 것을 알 수 있었다. 따라서 두 미생물 모두 수은에 대해 선택성이 아주 높은 것을 알 수 있었다. 이 결과는 Nakajima와 Sakaguchi<sup>17)</sup>가 9개의 혼합중금속을 *S. cerevisiae*를 사용하여 제거할 때 수은의 제거량이 가장 높게 나타난 결과와 유사하였다.

흡착등온모델은 표면의 특성과 흡착제와의 친화성을 나타낼 수 있는 상수로서 표현된다. Langmuir 흡착등온모델에서  $q_{max}$ 는 이론적인 최대 흡착량을 나타내며 b는 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수로서 흡착이 일어나는 정도를 나타낸다. 또한 Freundlich 모델에서  $1/n$  값이 작아지면 친화도가 더 낮아진다는 것을 의미한다. 두 종류의 미생물을 사용하여 수은과 납을 흡착시킬 때 잘 적용될 수 있는 흡착등온모델을

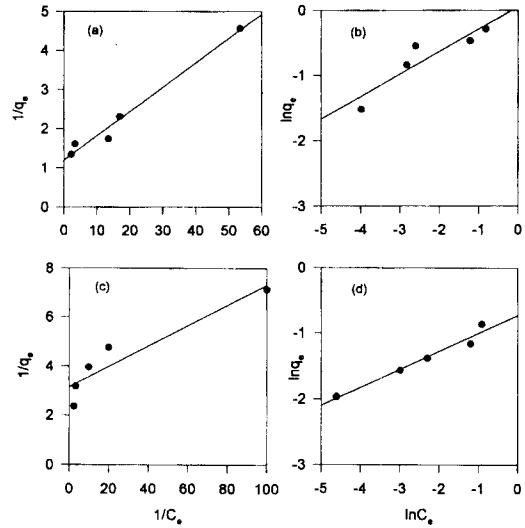


Fig. 3. The linear form of Langmuir and Freundlich equilibrium isotherm of mercury and lead for *S. cerevisiae*[(a), (b): mercury; (c), (d): lead; (a), (c): Langmuir; (b), (d): Freundlich].

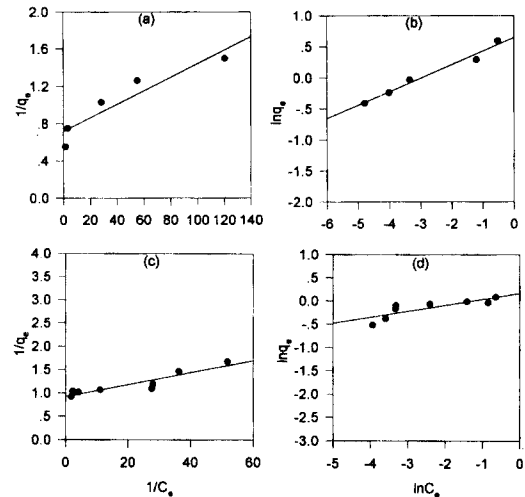


Fig. 4. The linear form of Langmuir and Freundlich equilibrium isotherm of mercury and lead for *A. pullulans*[(a), (b): mercury; (c), (d): lead; (a), (c): Langmuir; (b), (d): Freundlich].

찾기 위하여 Fig. 3과 4에 수은과 납에 대한 Langmuir와 Freundlich 두 흡착등온모델에 적용한 결과를 나타내었으며 여기서 구한 결과를 Table 2에 나타내었다.

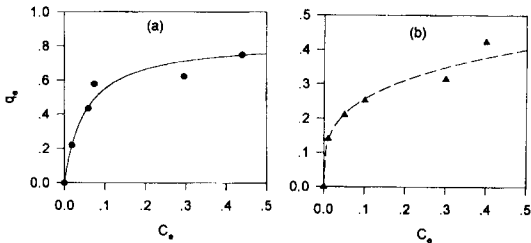
Table 2에서 보면 *S. cerevisiae*는 수은의 경우

**Table 2.** The constants of Langmuir and Freundlich model

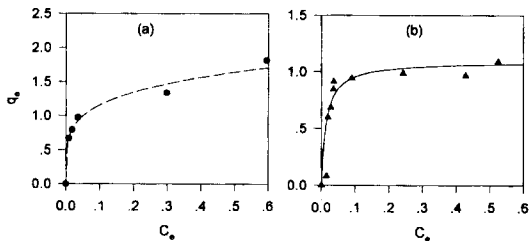
Model type	<i>S. cerevisiae</i>		<i>A. pullulans</i>		
	Mercury	Lead	Mercury	Lead	
Langmuir	$q_{max}$	0.8365	0.3169	1.3996	1.0917
	$b$	19.2196	75.8550	98.2792	70.4617
	$r^2$	0.9800	0.8805	0.8754	0.8611
Freundlich	$k$	1.0569	0.4850	1.9054	1.1793
	$1/n$	0.3444	0.2750	0.2167	0.1284
	$r^2$	0.8392	0.9637	0.9760	0.6854

Langmuir 모델에, 납은 Freundlich 모델에 잘 적용되었으며, *A. pullulans*는 수은의 경우 Freundlich 모델에, 납은 Langmuir 모델에 잘 적용되었다. 따라서 같은 수은이라도 흡착제로 사용되는 미생물의 종에 따라 흡착특성이 달라지는 것을 알 수 있었다. Fig. 5에 *S. cerevisiae*를 이용하여 납을 제거할 때 흡착등온 실험값과 선택된 적절한 모델에서 구한 수식의 결과를 나타낸 것이다. 수은과 납 모두 제안된 모델에 잘 적용되었으며 최대 제거량은 수은이 납보다 높음을 알 수 있었다.

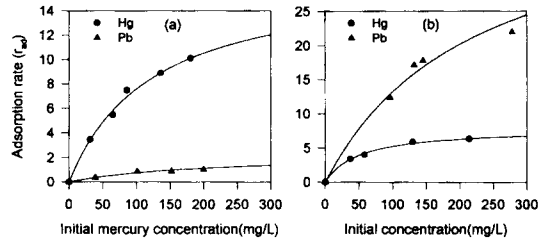
*A. pullulans*의 경우에도(Fig. 6) 제안된 모델에 잘 적용되었으며 낮은 평형농도에서는 수은과 납의 최대



**Fig. 5.** The equilibrium isotherms of mercury(a) and lead(b) by *S. cerevisiae*.



**Fig. 6.** The equilibrium isotherms of mercury(a) and lead(b) by *A. pullulans*.



**Fig. 7.** The adsorption rate of mercury and lead by *S. cerevisiae*(a) and *A. pullulans*(b).

제거량이 비슷하였으나 평형농도가 높아갈수록 납에 비해 수은의 제거량이 더 많아지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 *S. cerevisiae*와 *A. pullulans*의 수은과 납 제거 속도를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보면 *S. cerevisiae*의 경우에 수은의 제거속도가 납에 비해 월등히 빠름을 알 수 있었다. 그러나 *A. pullulans*의 경우는 오히려 납의 제거속도가 수은보다 더 빠른 것을 알 수 있었다. 이것은 *S. cerevisiae*와 *A. pullulans*에서 초기 부착에 절대적으로 필요한 세포 표면에 존재하는 리간드의 종류가 많이 다르다는 것을 의미한다. 따라서 실제공정에 적용할 때는 흡착시간이 짧게 소요되는 미생물 흡착제 즉, 수은 제거시에는 *S. cerevisiae*를, 납 제거시에는 *A. pullulans*를 사용하는 것이 유리할 것으로 사료된다.

### V. 결 론

발효산업에 이용되는 *S. cerevisiae*와 *A. pullulans*를 사용하여 수은과 납의 흡착특성을 연구하였다. 이번 연구에 사용된 두 미생물을 본 실험범위에 적용하였을 때 수은을 납보다 더 많이 제거하였다. 또한 수은의 경우 *S. cerevisiae*는 Langmuir 모델에 *A. pullulans*는 Freundlich에 잘 적용되었으며, 납의 경우에는 *S. cerevisiae*는 Freundlich 모델에 *A. pullulans*는 Langmuir 모델에 잘 적용되었다. 그러나 단위 시간당 제거량을 나타내는 흡착속도는 *S. cerevisiae*는 수은이 *A. pullulans*는 납이 빨라 실제공정에 적용시에는 금속의 종류에 따라 미생물 흡착제의 종류가 달라져야 한다는 것을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1) Brady, D. and Duncan, J.R.: Bioaccumulation of metal cations by *saccharomyces cerevisiae*. Appl. Microbiol. Biotechnol., **41**, 149-154, 1994.

- 2) 이종은: 천연고령토의 폐수 중 납 흡착에 관한 연구, 한국환경위생학회지, **21**(3), 77-86, 1995.
- 3) EPA/600/S2-91/041: Recovery of metals from sludge and wastewaters, Sept., 1991.
- 4) 유영재, 최석순, 전영웅: 생물학적 중금속 제거기술, 생물화공, **7**(1), 92-96, 1993.
- 5) Volesky, B.: Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, 21, 1990.
- 6) Ehrlich, H.L. and Brierly, C.L.: Microbial Mineral Recovery, McGraw-Hill Inc., 183-339, 1990.
- 7) 서정호, 오상진, 박영식, 김동석, 송승구: *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans*의 납 흡착, 대한환경공학회지, **19**(6), 745-754, 1997.
- 8) Gadd, G.M.: Special Microbial Processes, In Biotechnology 6b(ed). VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 401-433, 1988.
- 9) Rudd, T., Sterritt, T.M. and Lester, J.N.: Complexation of heavy metals by extracellular polymers in the activated sludge process, WPCF, **56**(12), 1260-1268, 1984.
- 10) Pighi, L., Pumpel, T. and Schinner, F.: Selective accumulation of silver by fungi, Biotech. Lett., **11**(4), 275-280, 1989.
- 11) Volesky, B., May, H. and Holan, Z. R.: Cadmium biosorption by *Saccharomyces cerevisiae*, Biotechnol. Bioeng., **41**, 826-829, 1993.
- 12) J.H. Suh, D.S. Kim, S.J. Oh, Y.S. Park, and S.K. Song: The biosorption rate of lead by *Aureobasidium pullulans*, Environmental Engineering Research, **2**(4), 1997.
- 13) Norris, P.R. and Kelly, D.P.: Accumulation of cadmium and cobalt by *Saccharomyces cerevisiae*, J. Gen. Microbiol., **99**, 317-324, 1977.
- 14) 서정호, 서명교, 강신목, 이국의, 최윤찬, 조정구, 김의용: *Saccharomyces cerevisiae*와 *Aureobasidium pullulans*의 수은 제거 모델, 한국환경위생학회지, **23**(4), 21-25, 1997.
- 15) Mowll J.S. and Gadd, G.M.: Cadmium uptake by *Aureobasidium pullulans*, J. of General Microbiology, **130**, 279-284, 1984.
- 16) Fogler, H.S.: Elements of chemical reaction engineering, 2nd ed., PTR prentice Hall, 205-207, 1992.
- 17) Nakajima, A., Sakaguchi, T.: Selective accumulation of heavy metals by microorganisms, Appl. Microbiol. Biotechnol., **24**, 59-64, 1986.