

*Hibiscus canabinas*를 이용한 Cd, Cr, Cu, Ni 및 Zn의 제거

최 문 술^{*} · 임 철 호

군산대학교 해양과학대학 해양생명과학부

Removal of Mixed Cd, Cr, Cu, Ni and Zn by *Hibiscus canabinas*

Moon-Sul Choi* and Cheol-Ho Lim

Major in Aquaculture & Marine Bio-technology College of Ocean Science & Technology,
Kunsan National University, Gunsan, Jeollabuk-do, 573-701, Korea

Abstract - Kenaf plants were hydroponically grown in reactor containing toxic metals as Cd, Cu, Cr, Ni and Zn to examine the ability to take up heavy metal. The plants were fertilized using a nutrient solution, which was appropriately adjusted to optimum pH, DO and conductivity. For a hydraulic retention time of 8 days, Cr, Cd, Cu, Ni and Zn were removed up to 90.5, 80.5, 66.1%, 71.1% and 79.4%, and reduced from 2.34 to 0.54 mg L⁻¹, 3.37 to 1.07 mg L⁻¹, 4.92 to 3.19 mg L⁻¹, 6.31 to 4.41 mg L⁻¹ and 6.27 to 2.09 mg L⁻¹. Especially, accumulation rate of Cr, Cd, Cu, Ni and Zn in the plant were measured up to 347.32, 275.39, 157.52, 50.48 and 211.01mg DWkg⁻¹ d⁻¹, respectively. We considered that Kenaf plants removed Cr, Cd and Zn more effectively than other toxic metals applied.

Key words : *Hibiscus canabinas*, heavy metals, accumulation

서 론

오늘날 하천 및 호수는 그 본래의 기능인 생태적인 기능보다는 홍수조절기능 및 오염물질의 배출지로 변형되어 그 자정능력을 상실하고 있으며 이미 조성된 산업공단 인근의 인공호수의 저질과 호소수 내에는 유·무기오염물질이 기준치 이상으로 증가되어 가고 있다. 기존의 하수처리시설에서는 유기오염물질, 무기영양염류 및 중금속을 제어하기 위하여 생물학적 처리방법 외에도 흡착법 및 전기투석법과 같은 고도처리 공법 등이 이용되고 있다. 그러나 이런 기술들은 처리 대상물질에 따라 효율

성의 차이가 클 뿐만 아니라 처리비용이 많이 들고 한가지의 시스템으로는 이런 오염물질들의 제거에 큰 효과를 볼 수 없다는 단점이 있다.

최근 국·내외에서 대두되는 처리방법으로 자연정화법인 phytoremediation 기법이 부각되고 있으며, 이는 식물을 이용한 정화기법으로 식물의 대사과정을 통하여 오염물질을 제거, 안정화, 무독화 시키는 방법이다. 아울러 중금속류의 제거과정은 흡착, 혼합, 침전, 식물체로의 흡수 및 증산이 동시에 이루어지는 방법이다 (Ilya and Burt 2000).

식물종에 따라 다르게 나타나지만 phytoremediation 기술로 식물체 건조중량의 1.0% 이상까지 금속을 축적할 수 있는 능력이 있으며 식물에 따라 몇몇 중은 독성 금속에 대하여 보통 식물보다 강한 내성을 보인다

* Corresponding author: Moon-Sul Choi, Tel. 063-469-4593, Fax. 063-465-3917, E-mail. cms218@kunsan.ac.kr

(Baker and Brooks 1989). 연구에 의하면 blue-green filamentous나 water milfoil을 이용하여 Cd, Cu, Ni, Pb 및 Zn를 효율적으로 제거한 바 있으며 (Suthersan 1997), mesocosm 상태의 습지에서 5.5일의 체류시간동안 Cd, Cu 및 Zn에 대해 99, 98, 97%의 제거율을 제시하였고 (Gersberg 1985), 7일의 체류시간을 적용하여 Pb와 Zn의 제거율이 98%, 96%임을 제시한 바 있다 (Lenehan 1992). 해바라기, 겨자류 및 기타 초본식물을 이용하여 Cu, Cr, Cd, Ni, Pb 및 Zn의 축적량을 산정한 연구가 있었으며 (Viatcheslav 1995), holly oak에 의한 식물부위별 중금속 축적 실험에서 뿌리의 중요성을 강조한 바 있다. 본 연구에 이용된 케냐프 (*Hibiscus cannabinus*)는 펄프용지로 이용 가능한 식물 (조와 Tan 1997)로 일본 및 동북아시아 지역에서 재배되고 있는 종이다. 성장속도가 빠를 뿐만 아니라 초본류 중에서 비교적 오랜 시간동안 성장하는 식물이며 펄프로써 산업적으로도 이용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 수경재배로 성장된 케냐프를 혼합된 Cr, Zn, Cu, Ni 및 Cd에 노출시켰을 경우의 처리 효율 및 식물 생체내의 축적능력을 규명하고자 하였다. 아울러 장기간 중금속 노출에 따른 월별 제거능력을 검증하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

2002년 일본 Shizuoka 중묘회사에서 구입한 씨앗을 5월 중순경에 배수가 잘되는 상태에 파종하였다. 6월 말경 본 잎이 6장이 되었을 때 수경 반응조에 이식하였으며 담액상태에서 한달동안 순치하였다. 케냐프의 지상부 크기가 50~60 cm (7월 말) 되었을 때부터 Cd, Cr, Cu, Ni과 Zn의 혼합중금속 수용액에 노출시켰다.

2. 수경재배 반응조

본 연구가 수행되는 94일 동안 반응조의 운영은 일정한 조건을 유지하고자 비닐하우스 내에서 수행되었으며, 아크릴로 제작된 405 L의 담액수조를 2열로 배열하였고 심겨진 케냐프는 총 36그루였다. 대상 식물은 담액으로 순치가 완전히 이루어진 7월 말부터 11월 말까지 중금속에 노출시켰으며 총 7차례의 회분식 실험을 연속적으로 수행하였다 (Table 2). 별도의 배양액수조를 만들어 조제된 영양염과 중금속을 정량펌프를 사용하여 담액수조에 공급하였다 (Fig. 1). 한편 담액수조 내벽에 부착되거나 미생물 등에 의한 자연감소량을 빼주기 위하여 식물이 식

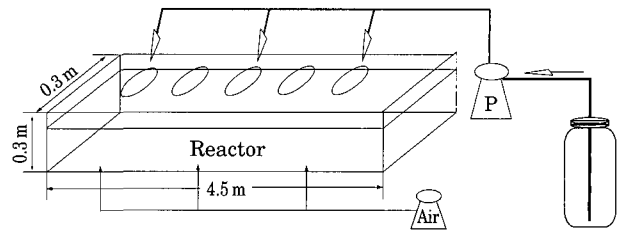


Fig. 1. The schematic representation for the phytoremediation.

Table 1. The concentration of nutrients in reactor

Items	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ⁻³	K
Con. (mg L ⁻¹)	10.2	6.8	5.7	57.8	30
Items	Ca ⁺²	CaO	S ⁻²	SO ₄ ⁻²	Mg ⁺²
Con. (mg L ⁻¹)	18	25.8	12.0	36	12.3

재 되지 않은 대조군을 같은 방식으로 운영하였다. 수조 내에는 원활한 산소공급을 위하여 처음, 중간 및 끝 부분에 에어펌프를 설치하였으며 평균 용존산소 (DO)는 6.2 ± 0.2 mg L⁻¹로 유지하고 pH는 7.3 ± 0.2로 유지하였다. 수경재배액은 액체비료인 VIORYL사의 Auxenol을 첨가하여 영양염의 농도를 조절하였으며 이 농도는 VIORYL사의 권장값으로 비교적 높게 조절되었다 (Table 1). 액체비료는 하루동안 방치 후 상등액만을 이용하였으며 수조 내의 전도도는 1,500~1,700 μs cm⁻¹였다. 혼합중금속의 농도는 Cd (NO₃)₂ · 4H₂O, K₂Cr₂O₇, Cu (NO₃)₂ · 6H₂O, Ni (NO₃)₂ · 6H₂O, Zn (NO₃)₂ · 6H₂O를 이용하여 조절하였다. 중금속농도의 조절은 식물이 성장함에 따라 증가시키다 고농도 중금속의 영향으로 엽록소가 소멸되는 증상이 나타난 이후에는 중금속의 농도를 증상 이전농도로 유지시켰다.

3. 분석방법

체류시간별 채취한 시료의 pH 및 수온은 pH 미터 (Orion, 290A)를 이용하여 측정하였고, 전도도는 Conductivity 미터 (YSI Model 55)를, 용존산소 (DO)는 DO미터 (YSI Model 58)을 이용하여 측정하였다. NH₄⁺-N, NO₂⁻-N, NO₃⁻-N 및 PO₄⁻³-P의 분석은 Standard Method (APHA 1998)에 따라서 분광광도계 (UV1601, Shimadzu)로 측정하였다.

한편 중금속 분석을 위하여 채수된 시료는 여과 후 산 처리한 다음 보관하였으며 식물 생체시료는 회분식 실험이 끝나는 시기에 채집한 후 즉시 측근, 주근, 줄기, 가지, 잎자루, 잎으로 나눈 다음 응달에서 건조하였다. 풍건된

생체시료는 증류수로 세척하였고 60°C의 건조기에서 2 일 동안 다시 건조시켜 최종시료로 하였다. 건조된 시료는 Microwave (ETHOD, T. C)를 이용하여 분해시켰으며 중금속의 분석은 ICP (IRIS-AP)로 분석하였다.

식물에 의한 중금속 제거효율은 전체 실험기간중 초기, 중기 및 말기에 체류시간 8일을 적용하여 농도가 저감되는 경향과 반응조 단위면적당 총 제거량에 따라 산정하였다. 중금속 제거 및 축적능력 실험은 케냐프가 담액수경에 순치된 이후 추수가 이루어지는 총 실험기간동안 수행되었으며 실험차수에 따라 증가되는 생체량을 계산하여 하루당 제거능을 산정, 회귀분석하여 중금속이 집약적으로 제거되는 시점을 규명하였다.

위의 실험을 수행하는데 있어 수질분석은 2일 간격으로 측정하였으며 모든 계산은 식물이 존재하지 않을 경우의 대조군을 병행 실험하여 자연감소량을 감하였다.

결과 및 고찰

1. 실험 기간 중 건중량 변화

아래의 Table 2에 실험차수(기간)별 체류시간, 혼합중금속의 유입농도, 일정 체류시간 후 변화된 생체량과 하루 단위의 성장률을 나타내었다. 표시된 건중량은 식재된 전체 식물의 합으로 나타내었다. 이식 직후 (Jul. 27) 담액수조 내의 케냐프 총 건중량은 0.633 kg이었고, 생장이 멈춘 실험 후 (Nov. 21)에는 3.08 kg으로 나타났다. 실험기간동안 식물성장이 등간격으로 증가했다고 가정할 때 평균 성장률은 0.05 kg d⁻¹였다. 가장 많은 성장률을 나타냈던 시기는 3차시기 (Aug. 13~Aug. 20)였으며, 혼합중금속의 농도가 최대치였던 4차시기 (Sep. 28)부터는 식물이 흡수하는 수분의 양이 적었을 뿐만 아니라 성장률 또한

줄어들기 시작하였다. 4차 (Aug. 24~Aug. 31) 및 5차시기 (Sep. 21~Sep. 28)에 식물의 성장에 영향을 미친 요소로는 강우에 의한 일조량 부족이었고 특히 4차시기에는 중금속의 농도가 높게 조절되었기 때문에 성장률에 영향을 준 것으로 추정된다. 6차 (Sep. 29~Oct. 25) 및 7차시기 (Oct. 26~Nov. 27)에 성장률이 가장 낮게 나타난 이유는 낮은 연평균 일조량과 강우등 계절적인 영향 때문인 것으로 판단되었다.

2. 체류시간별 중금속의 제거효율

각 원소별 체류시간에 따른 잔류농도변화와 제거효율의 변화를 도시하였다 (Fig. 2). 체류시간 8일 동안 잔류농도의 변화를 월별로 고찰하여보면 Cr이 9월에 2.338 mg L⁻¹에서 0.536 mg L⁻¹로, Cd이 8월에 3.375 mg L⁻¹에서 1.067 mg L⁻¹로, Zn이 8월에 6.265 mg L⁻¹에서 2.092 mg L⁻¹로 잔류농도가 크게 감소한 반면 Cu는 8월에 4.925 mg L⁻¹에서 3.189 mg L⁻¹로, Ni은 9월에 6.305 mg L⁻¹에서 4.405 mg L⁻¹로 비교적 감소율이 낮았다 (Fig. 2). 반응조 단위면적당 제거량은 Cr이 9월에 0.894 g m⁻²로 90.5%의 제거율을, Cd이 8월에 1.188 g m⁻²로 80.5%의 제거율을, Zn이 8월에 2.176 g m⁻²로 79.4%의 제거율을 나타내었으며 Cu는 9월에 1.2328 g m⁻²로 66.8%의 제거율을, Ni은 9월에 1.8948 g m⁻²로 71.1%의 제거율을 나타내었다 (Fig. 2).

체류시간이 증가함에 따라 비 직선적인 경향을 나타내고 있으며 4일이 되었을 때 60% 이상의 높은 제거율을 보여주었지만 6일이 되었을 때 비교적 완만한 곡선을 나타내었다. 특히 Cr, Cd과 Zn는 체류시간이 2일이 되었을 때 50%에 가까운 제거율을 보여줌으로써 케냐프가 이들 원소를 잘 처리하는 것으로 나타났다. 또한 계절별로는 식물의 성장률이 높았던 8월 말(4차시기)과 9월 말부터

Table 2. Operation condition and growth rate of *Hibiscus cannabinas* during experiment (area of reactor was 2.7 m² and 36 trees were transplanted)

Order number	Period	HRT (d)	Inflow concentration (mg L ⁻¹)					Total biomass (kg)	Growth rate (kg d ⁻¹)
			Cr	Cd	Cu	Ni	Zn		
1	(Jul. 28~Aug. 04)	8	0.32	0.76	0.68	1.58	2.47	0.90	0.030
2	(Aug. 05~Aug. 12)	8	1.13	1.12	1.48	2.35	3.27	1.19	0.035
3	(Aug. 13~Aug. 20)	8	2.18	2.15	2.40	3.53	4.42	3.25	0.172
4	(Aug. 24~Aug. 31)	8	4.64	3.37	4.93	6.17	6.27	3.51	0.118
5	(Sep. 21~Sep. 28)	8	2.12	2.28	2.69	3.31	4.95	3.74	0.055
6	(Sep. 29~Oct. 25)	27	2.34	3.06	4.36	6.31	6.96	4.75	0.011
7	(Oct. 26~Nov. 27)	27	2.26	3.36	4.25	6.54	6.51	3.08	-0.062
	Mean	-	2.14	2.30	2.97	4.26	4.98	-	0.050

HRT: hydraulic retention time

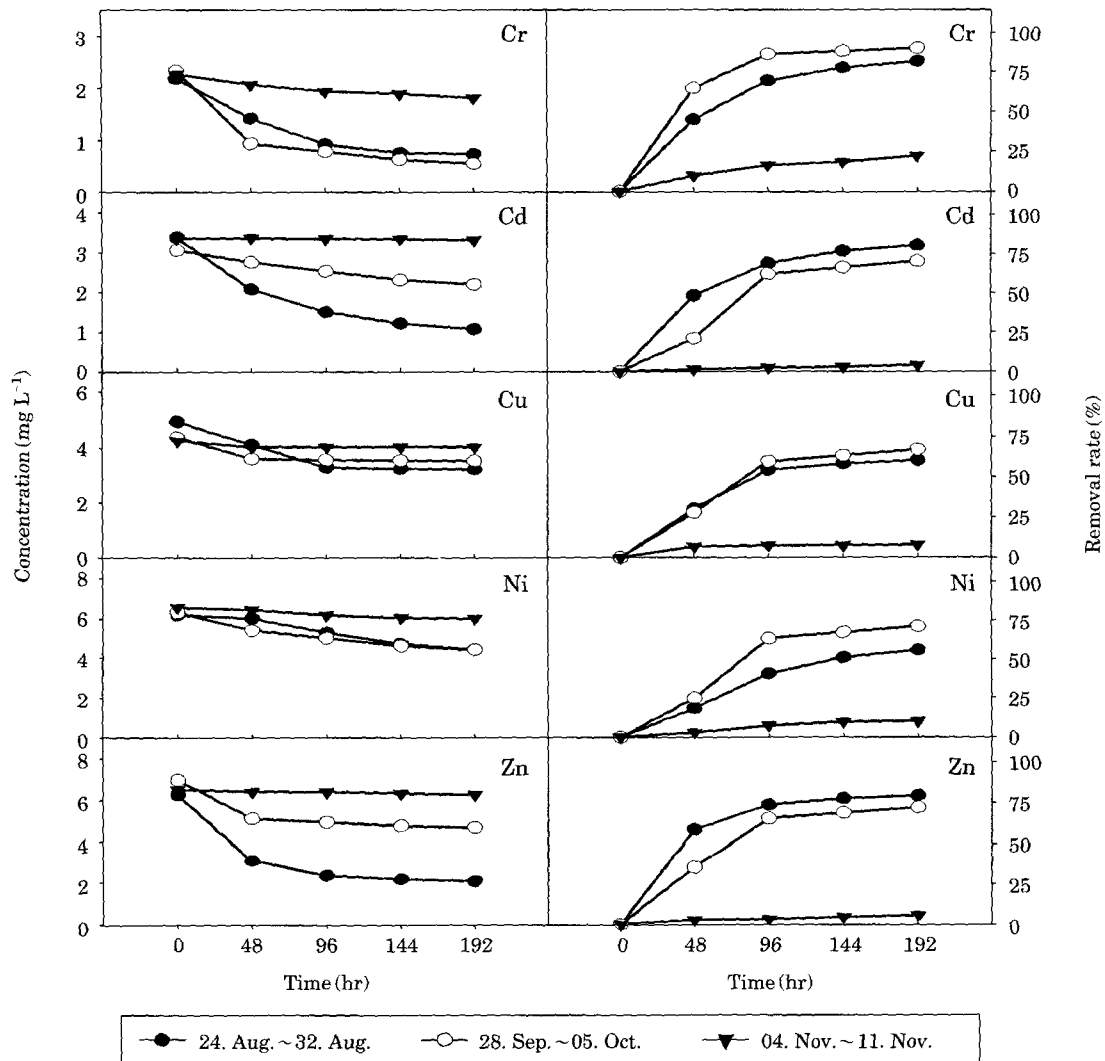


Fig. 2. Removal of heavy metals from aqueous solution by *Hibiscus cannabinus*.

10월 초(6차시기)에 많은 중금속 제거가 있었다. 성장이 거의 이루어지지 않는 시기인 11월에도 약간의 제거가 이루어졌지만 이는 식물 체내로의 흡수보다는 뿌리 표면 등에 흡착된 것으로 추정된다(Viatcheslav *et al.* 1995).

식물의 건중량 증가에 대한 중금속 제거경향을 파악하기 위하여 중금속별 축적특성과 회귀분석한 결과를 도시하였다(Table 3, Fig. 3). 모든 중금속은 식물의 단위개체 건중량이 대략 0.104 kg까지 성장했을 때 가장 많은 축적량을 나타냈으며 그때의 제거량은 Cr, Cd, Cu, Ni, Zn 등 각 원소별로 0.802 g DW kg⁻¹ d⁻¹, 0.690 g DW kg⁻¹ d⁻¹, 0.745 g DW kg⁻¹ d⁻¹, 0.901 g DW kg⁻¹ d⁻¹와 1.450 g DW kg⁻¹ d⁻¹였고 축적량은 Cr, Cd, Cu, Ni, Zn 등 각 원소별로 0.348 g DW kg⁻¹ d⁻¹, 0.275 g DW kg⁻¹ d⁻¹, 0.158 g DW kg⁻¹ d⁻¹, 0.05 g DW kg⁻¹ d⁻¹, 0.211 g DW kg⁻¹ d⁻¹를 나타

냈다.

대부분의 중금속이 8월 말부터 9월 말 사이에 집중적인 제거와 축적이 이루어졌다. 비록 이 시점에 강우가 많음에도 제거 및 축적되는 중금속의 양이 상대적으로 많았음을 의미하며 전체의 실험기간 중 가장 높은 신진대사를 나타내는 기간임을 알 수 있었다.

건중량이 0.104 kg일 때 제거량 대비 축적비율은 Cr, Cd, Cu, Ni과 Zn에 대하여 43.4%, 39.9%, 21.4%, 5.6% 및 14.5%를 나타내었다. 한편 70일동안 제거된 총량과 축적된 총량의 비는 Cr, Cd, Cu, Ni과 Zn에 대하여 23.2%, 17.6%, 7.8%, 5.8% 및 9.3%였다. 제거량과 축적량의 비율로써 Cu, Ni 및 Zn보다는 Cr과 Cd를 더욱 선택적으로 생체 내에 흡수함을 알 수 있었다(Table 3).

한편 식물 체내에 흡수된 금속의 거동을 과거 문헌을

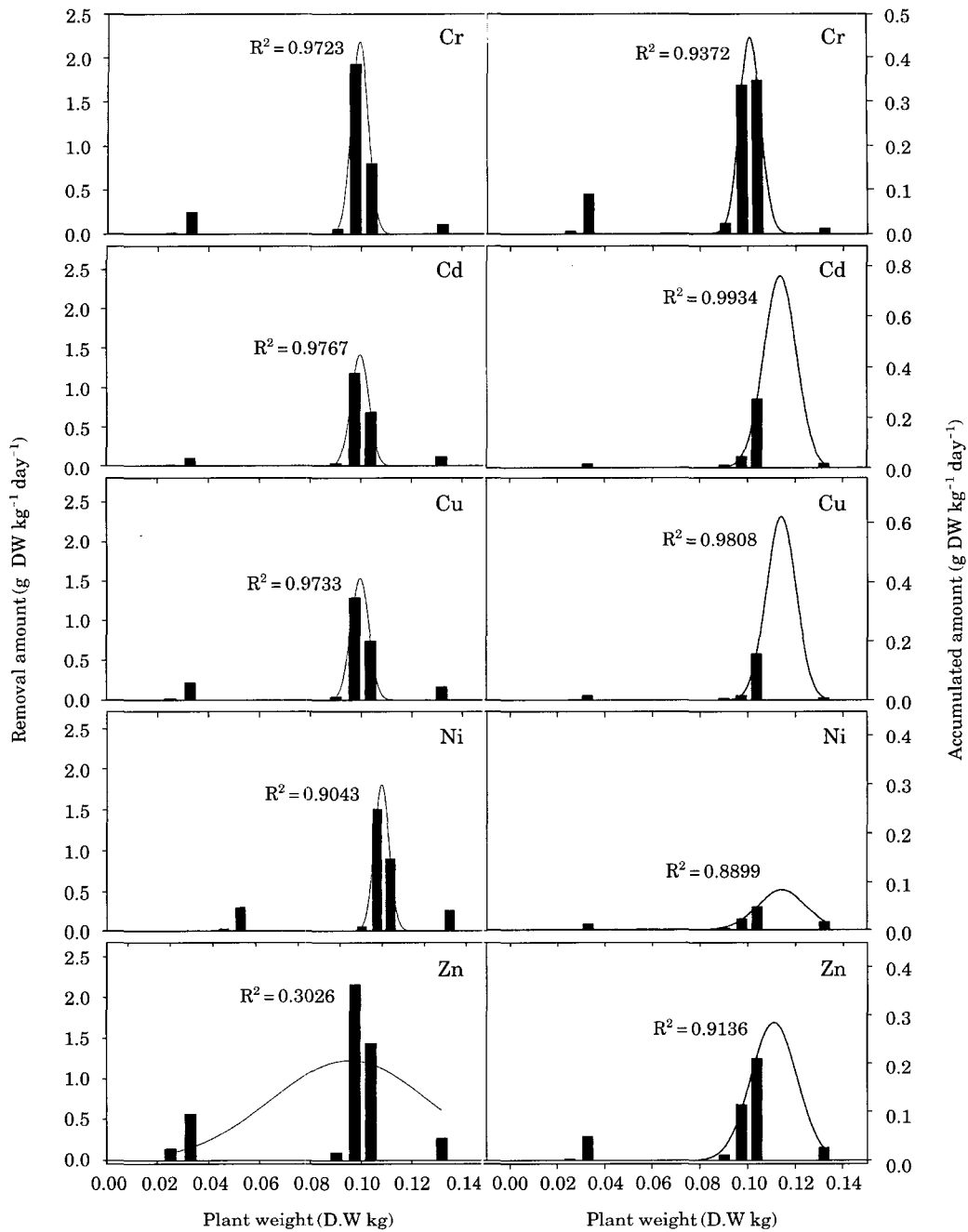


Fig. 3. The amount of heavy metals removed and accumulated by *Hibiscus cannabinus*.

통해 살펴보면, 액포내의 금속들은 citrate와 malate같은 유기산 및 phytochelatin과 같은 효소적으로 합성된 isopeptide에 의해서 착염화 되고(Rausser 1990), 이런 착염화는 식물내부에 여러 금속류를 저장하는데 중요한 역할을 하며 유기산과 다른 phytochelatase는 식물 각 부위로 이송시키는데 관여한다고 하였다(Vögeli and Wagner 1990).

본 연구에서 제거량이 축적량보다 많은 수치를 보이는

이유는 여러 가지의 원인을 추정할 수 있는데 순수한 식물의 phytoremediation 기작 외에도 rhizosphere에서 미생물의 신진대사, 이온교환 및 침전과 더불어 잎을 통한 증산등과 같은 생물, 물리, 화학적으로 복합된 과정도 중금속의 제거에 기여하고 있다고 추정되며, 또한 앞으로 각 요인에 대한 구체적인 물질흐름(mass balance)를 밝혀야 할 것으로 사료된다.

Table 3. Metals removed in reactor and accumulated by *Hibiscus cannabinas*

Metal	Amount				(A/R) × 100 ^C	
	Max.		Total (g) ^B		Max	Total
	(g DW kg ⁻¹ day ⁻¹) ^A					
	Re- moved	Accumu- lated	Re- moved	Accumu- lated		
Cr	0.802	0.348	10.65	2.45	43.4	23.2
Cd	0.690	0.275	8.75	1.54	40.0	17.6
Cu	0.745	0.158	11.00	0.86	21.4	7.8
Ni	0.901	0.051	15.10	0.87	5.6	5.8
Zn	1.450	0.211	20.76	1.92	14.5	9.3

A: A point of time when the amount of metals accumulation was maximum (Sep. 2~Sep. 28, phytomass: 0.104 kg lunit⁻¹), B: Total amount of metals removed and accumulated in reactor of 2.7 m² during 70 days, C: A/R is amount of metal accumulated by phytomass/amount of metal removed in reactor.

적 요

수경 재배된 케냐프의 중금속 축적량 및 제거량을 파악하고 서로의 관계를 도출하기 위하여 Cd, Cu, Cr, Ni 및 Zn이 포함된 반응조에 노출시켰다.

대상식물의 최적성장을 위한 pH, DO, 전도도 및 영양염의 농도조절은 액체비료를 이용하여 조정하였다. 8일의 수리학적 체류시간을 적용했을 때 Cr, Cd, Cu, Ni 및 Zn의 제거율은 각각 90.5%, 80.5%, 66.1%, 71.1% 및 79.4%였고 그 농도는 각각 2.34에서 0.54 mg L⁻¹까지, 3.37에서 1.07 mg L⁻¹까지, 4.92에서 3.19 mg L⁻¹까지, 6.31에서 4.41 mg L⁻¹까지, 6.27에서 2.09 mg L⁻¹까지 줄었다. 특히 Cr, Cd, Cu, Ni 및 Zn의 축적율은 각각 원소별로 347.32 and 275.39, 157.52, 50.48 및 211.01 mg DW kg⁻¹ d⁻¹로 나타남으로써 본 연구의 결과 케냐프는 Cr, Cd과 Zn을 효율적으로 제거하는 식물임을 확인할 수 있었다. 최대제거율을 나타냈던 시점에서 Cr, Cd, Cu, Ni 및 Zn의 제거량에 대한 축적비율은 43.4%, 39.9%, 21.4%, 5.6% 및 14.5%로 나타났으며, 이와같은 생체내로의 축적과 더불어 rhizosphere에서나 있을 통한 또다른 기작에 의해 제거되는 것을 추정할 수 있으며 이는 밝혀야할 숙제로 대두되었다.

원소별로는 다른 원소에 비해 Cr, Cd 및 Zn이 효율적으로 축적됨을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 한국과학재단, 지역협력센터(RRC), 군산대

학교 새만금연구센터 연구비의 지원(R12-1999-027-10003-0)을 받아 수행되었음.

참 고 문 헌

- 김복영, 김중식, 김진호 1998. 서호수에서 부레옥잠 생육상태와 영양염류 제거량조사. 한국환경농학회지. 17.
- 김정규, 이상환(1997) 오염토양의 식물학적정화기술. 자연자원연구. 5:43-63.
- 신정미, 차영일(1999) 갯버들(*Salix gracilistyla* Miq.)의 질소와 인의 제거능. 환경생물. 17:449-457.
- 조남석 and GM Tan (1997) Kenaf 반화학펄프로부터 제조한 종이의 광학적 특성. 한국펄프종이공학회. 29:25-35.
- Bakkaloglu I, TJ Butter, LM, Evison, FS Holland and IC Hancock. 1998. Screening of various types of biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption. Wat. Sci. Technol. 38:269-277.
- Baker AJM and RR Brooks. 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements-A review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery 1:81-126.
- Balköse D and H Baltacıoğlu. 1992. A desorption of heavy metal cation from aqueous solution by wool fibers. J. Chem. Technol. Biotechnol. 54:393-397.
- Gersberg RM, SR Lyon, BV Elkins and CR Goldman. 1985. The removal of heavy metals by artificial wetlands. Proc water Reuse Symposium III, Future of Water Reuse. AWWA Research Foundation.
- Ilya R and DE Burt. 2000. Phytoremediation of toxic metals using plants to clean up the environment.
- Lenahan SM. 1992. Wetland systems in stormwater pollution control. Proc. Ac Wetlands System Conf. Sydney, Australia.
- Peralta JR, JL Gardea, E Gomez, KJ Tiemann, JG Parsonsa and G Carrillod. 2002. Effect of mixed cadmium, copper, nickel and zinc at different pHs upon alfalfa growth and heavy metal uptake. Environ. pollut. 119:291-301.
- Ronald WC, DD Glenn, CW Rob and RW Charles. 1997. Removal of metals and ammonia in constructed wetlands. Wat. Environ. Resea. 69:132-135.
- Shuiping C, G Wolfgang, K Friedhelm and T Manfred. 2002. Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals. Ecol. Eng. 18:317-325.
- Stephen DE and Leon VK. 1997. Toxicity of zinc and copper to Brassica Species: Implication for phytoremediation. J. Environ. Qual. 26:776-781.

- Suthersan SS. 1997. Remediation engineering. CRC Press.
- Viatchslav D, M Harry and R. Ilya. 1995. Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams. *Environ. Sci. Technol.* 29:1239-1245.
- Vincent CD, AJ Lawlor and E Tipping. 2001. Accumulation of Al, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd and Pb by the bryophyte, *Scapania undulata*, in three upland waters of different pH. *Environ. pollut.* 114:93-100.
- Vögeli LR and GJ Wagner. 1990. *plant physiol.* 92:1086-1093.

Manuscript Received: November 10, 2003

Revision Accepted: February 19, 2004

Responsible Editorial Member: Joo-Hwan Kim
(Daejeon Univ.)