

무순(*Raphanus sativus* L.)의 제거능 계산에 의한 뿌리여과법의 우라늄 제거 가능성 평가

한이경 · 이민희*

부경대학교 지구환경과학과

Evaluation of Rhizofiltration for Uranium Removal with Calculation of the Removal Capacity of *Raphanus sativus* L.

Yikyeong Han · Minhee Lee*

Department of Earth Environmental Sciences, Pukyong National University

ABSTRACT

The uranium removal capacity of radish sprouts (*Raphanus sativus* L.) in groundwater was calculated on the basis of the amount of uranium accumulated in the radish sprouts rather than the concentration in solution, of which process was very limited in previous studies. Continuous rhizofiltration clean-up system was designed to investigate the feasibility of radish sprouts, applying for uranium contaminated groundwater (U concentration: 110 µg/L) taken at Bugogdong, Busan. Six acrylic boxes (10 cm × 30 cm × 10 cm) were connected in a direct series for the continuous rhizofiltration system and 200 g of radish sprouts cultivars was placed in each box. The groundwater was flushed through the system for 48 hours at the constant rate of 5 mL/min. The rhizofiltration system was operated in the phytotron, of which conditions were at 25°C temperature, 70% of relative humidity, 4,000 Lux illumination (16 hours/day) and 600 mg/L of CO₂ concentration. While 14.4 L of contaminated groundwater was treated, the uranium removal efficiency of the radish sprouts (1,200 g in wet weight) was 77.2% and their removal capacities ranged at 152.1 µg/g-239.7 µg/g (the average: 210.8 µg/g), suggesting that the radish sprouts belong to the group of hyper-accumulation species. After the experiment, the sum of U amounts accumulated in radish sprouts and remained in groundwater was 1,472.2 µg and the uranium recovery ratio of this rhizofiltration experiment was 92.9%. From the results, it was investigated that the radish sprouts can remove large amounts of uranium from contaminated groundwater in a short time (few days) because the fast growth rate and the high U accumulation adsorption capacity.

Key words : Hyper-accumulation species, Phytoremediation, Radish sprouts, *Raphanus sativus* L., Removal capacity, Rhizofiltration, Uranium

1. 서 론

식물의 기능을 이용하여 오염된 지하수를 정화하는 식물정화법은 경제적이고 친환경적인 정화 방법으로 알려져 있다(Schnoor et al., 1995; US EPA, 1999; Igwe and Abia, 2006). 식물정화법은 식물 대사 기능을 이용하여 토양 내 오염물을 제거하는 식물추출법(phytoextraction), 식물의 뿌리를 이용하여 지하수 내 우라늄을 흡착하는 뿌리여과법(rhizofiltration) (Gatliff, 1994; Macek et al.,

2000; Reeves and Baker, 2000; Antonkiewicz and Jasiewicz, 2002), 식물의 뿌리를 토양층에 고정시켜 오염물의 이동성을 제한하여 생물이 이용할 수 없도록 안정화시키는 식물안정화법(phytostabilization), 활성화된 근권 미생물에 의한 생분해법(rhizodegradation) 등으로 나눌 수 있다(Ghosh and Singh, 2005; Simonich and Hites, 1995; Schnoor, 1998). 이러한 식물정화법 중에서 식물 뿌리를 이용하여 지하수에 존재하는 오염물을 제거하는 뿌리여과법의 제거기작은 식물의 세포 밖 침전, 세포벽 침전과 흡

*Corresponding author : heelee@pknu.ac.kr

Received : 2015. 7. 9 Reviewed : 2015. 8. 14 Accepted : 2015. 9. 17

Discussion until : 2016. 2. 29

작, 세포질 구획 또는 액포에 의한 세포 내의 흡착 등이 있으며, 이러한 기작들은 포괄적 의미에서 뿌리에 의한 식물 흡착에 포함시킬 수 있다(Waite et al., 1994). 뿌리여과법이 활발하게 적용되는 오염물은 중금속류로, 대부분 식물 뿌리의 세포벽이나 표피층은 음전하로 대전되어 있어서 지하수에 존재하는 양이온을 전기적으로 쉽게 흡착하기 때문이다(Beveridge and Murray, 1980; Suzuki et al., 2002). 중금속 제거를 위해 뿌리여과법을 적용하는 경우 대상 식물은 고생체량종(hyper growth species)과 과축적종(hyper accumulation species)으로 분류하는데, 고생체량종은 지상부의 중금속의 농도가 낮더라도 수확할 수 있는 생체량이 큰 식물로서, 담배, 해바라기, 옥수수 등이 있다. 과축적종은 식물의 뿌리와 줄기(잎포함) 부분에 일정 농도 이상의 중금속 축적이 가능한 식물종으로, 비축적종보다 100배 이상의 중금속을 식물체 내에 축적하고 독성이 있는 중금속에 내성이 있는 식물로서, 현재까지 약 400여종, 45속의 식물들이 과축적종에 속하는 것으로 알려져 있다(Chen and Cutright, 2001; Tlustos et al., 2006). 과축적종은 건조량(dry weight) 기준으로 식물체 내에 카드뮴의 경우 100 mg/kg, 구리는 1,000 mg/kg, 납은 1,000 mg/kg, 아연은 10,000 mg/kg 이상 축적할 수 있는 식물종을 일컫는다(Baker et al., 1998). 중금속 축적능이 높은 대표적인 식물종은 카드뮴의 경우 십자화과(Brassicaceae)와 가지과(Solanaceae)에 해당하는 식물, 납과 아연은 용담과(Gentianaceae), 마디풀과(Polygonaceae), 사초과(Cyperaceae) 등에 해당하는 식물, 그리고 비소의 경우는 고사리과(Pteridaceae)에 속하는 식물이 보고되고 있다(Jeong et al., 2010). 방사능 핵종인 세슘, 스트론튬, 우라늄 제거에 적용된 식물로는 해바라기, 콩과류, 겨자류가 보고되고 있다(Cornish, 1995; Dushenkov et al., 1995; Dushenkov et al., 1997; Willey and Collins, 1996). 이러한 식물들의 뿌리는 우라늄에 대한 흡착성이 매우 높아 세포벽의 카르복실기(COO⁻)와 결합하여 뿌리 표면에 주로 흡착되는 것으로 보고되고 있다(Waite et al., 1994; Langmuir, 1997).

본 연구에서 오염물로 이용된 우라늄은 수계의 pH에 따라 다양한 화학종으로 존재하는데 산성쪽에서는 UO_2^{2+} 와 같은 화학종이 우세하지만, 염기성쪽으로 갈수록 CO_3^{2-} 와 결합하면서 다양한 음이온 복합체를 형성한다(Grenthe et al., 1992). 이러한 우라늄 복합체는 이동성이 비교적 높고, 반감기도 상대적으로 길어 우라늄 함량이 높은 기반암 주변의 지하수에서 쉽게 발견되기도 하는데, 전 세계 우라늄이 산출되는 기반암 주변 지하수의 우라늄 평

균 농도는 0.1-10 $\mu\text{g/L}$ 이며, 미국 EPA와 캐나다의 우라늄의 음용수 허용 농도는 30 $\mu\text{g/L}$ 와 20 $\mu\text{g/L}$ 이다(MOE, 2007). 1986년 4월 구소련의 체르노빌 원전폭발이나 2011년 3월 일본 후쿠시마 원전폭발 사고와 같은 인위적인 오염사고에 의해서도 방사능핵종이 외부로 유출되어 토양과 지하수를 오염시키기도 하는데, 이 경우 주변 토양과 지하수의 우라늄 농도는 자연기원보다 훨씬 높다. 우라늄과 관련된 기존의 식물정화 연구에서는 수계에서 매우 불안정한 우라늄 특성상 반응실험 과정에서 수계와 식물에 축적된 우라늄량을 측정하여 계산된 질량분배율(mass balance)과 회수율(recovery ratio)의 신뢰도가 매우 낮았다. 따라서 대부분의 선행 연구에서는 오염지하수 정화 효율을 반응 전후 오염수의 라늄 농도 변화값에만 의존하여, 식물의 우라늄 축적능(제거능)을 고려한 식물의 제거기작에 대한 연구에 한계가 있었다. Yang et al.(2015)은 SEM과 EDS 이미지를 이용하여 우라늄이 강낭콩 뿌리표면에 흡착되어 제거되는 과정을 증명하였으나, 이 실험도 반응 후 식물체 내에 농축된 우라늄량과 오염수에 잔류하는 우라늄량의 회수율 측정 결과를 제시하지 못하였고, 따라서 식물의 우라늄 축적능력에 대한 정량적인 분석이 불가능하였다. 본 연구에서는 뿌리여과법 실험 후 무순에 축적된 우라늄량을 측정하여 무순의 우라늄 제거능과 제거효율을 계산하였으며, 계산된 제거능, 성장률, 흡착등온선을 활용한 흡착 특성 결과 등을 이용하여 뿌리여과법에 사용된 무순의 우라늄 축적 특성을 파악함으로써 우라늄 오염지하수의 현장 적용성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 연속반응조 실험

2.1.1. 오염지하수 특성

연속반응조 실험을 위해 지하수 수질망 80개소를 대상으로 지하수의 방사성 원소의 농도를 조사한 결과로부터, 우라늄 함량이 높은 부산 OO지역 지하수를 채수하여 사용하였다(Jeon, 2009). 우라늄 오염 지하수 채수 지역의 지질은 지질계통상 하위로부터 백악기 경상누층군에 속하는 유천층군 안산암질 화산암류, 백악기 말의 화강암류, 이들을 관입하고 있는 신생대 염기성 암맥 그리고 최후기 충적층으로 구분된다(Fig. 1) (Son et al., 2002). 유천층군 안산암질 화산암류는 노포동 일대와 서동지역에 분포하는데 주로 암회색 내지 암녹색 계통의 치밀 견고한 조립질의 암석으로, 암편질 응회암이 대부분을 차지하며 부분적으로 용암류와 응회질 퇴적암이 협재된다. 이들 암석

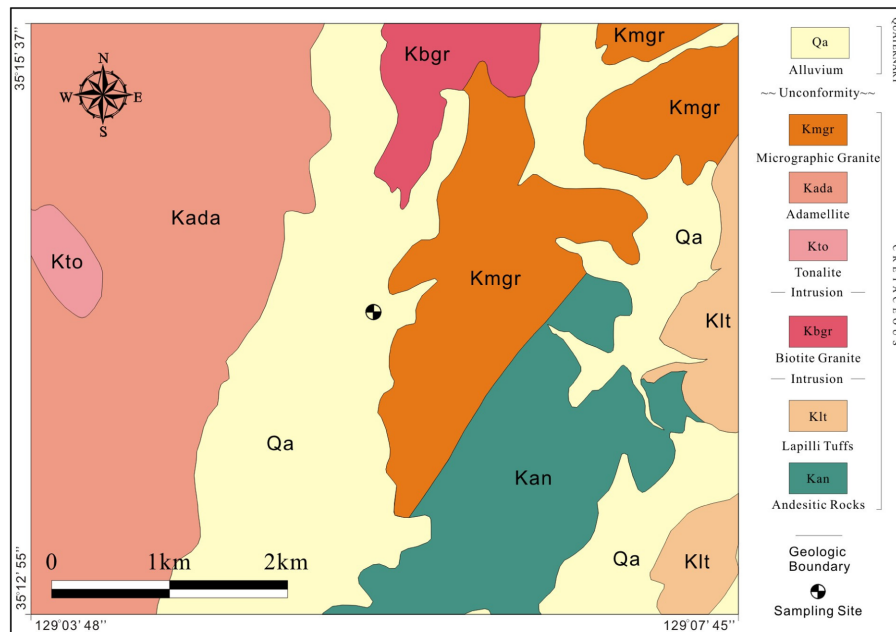


Fig. 1. Geological maps around of the groundwater sampling site (modified from Son et al., 1978).

Table 1. Properties of groundwater for the experiment

Sample location	U conc. ($\mu\text{g/L}$)	pH	Eh (mV)	DO (mg/L)	EC ($\mu\text{S/cm}$)
Bugokdong	110	6.86	158.67	11.67	987.01

은 백악기 화강암류에 의하여 불규칙하게 관입당하고 있다. 중생대 백악기 화강암류는 분화암상으로 분류되는 화강섬록암, 흑운모 화강암, 아다멜라이트와 미문상 화강암으로 구분되는데, 화강섬록암은 부곡동 일부 지역에 아주 소규모로 분포하며, 흑운모 화강암은 노포동, 구서동지역에 넓게 나타난다. 아다멜라이트는 동래단층을 포함하는 충적층을 중심으로 금정산의 넓은 지역에 분포하며, 미문상 화강암은 선동, 오륜동, 부곡동 등에 걸쳐 분포되고 있다(Lee et al., 2008). 채수지역 지하수의 우라늄 농도는 미문상 화강암 기반암 내 존재하는 우라늄(평균 농도: 3 mg/kg)의 영향으로 높게 나타나는 것으로 보고되고 있다(NIER, 1999). 선행 연구 결과(Han et al., 2014), 지하수의 수질 특성은 우라늄 함량이 110 $\mu\text{g/L}$ 로 높고, pH는 6.86로 중성이고, 산화환원전위가 158.67 mV로 산화환경에 해당되었으며, 용존산소량은 11.67 mg/L이었다. 전기전도도(EC)는 987.01 $\mu\text{S/cm}$ 로 높게 나타나 지하수내 용존이온 함량이 높은 것으로 나타났다(Table 1).

2.1.2. 뿌리여과법 실험을 위한 연속반응조 설계 무순을 이용한 뿌리여과법의 현장 적용성을 검증하기

위해 실험실 규모의 연속반응조 실험을 수행하였다. 4종의 식물(상추, 배추, 무순, 미나리)을 대상으로 뿌리여과법을 수행한 선행 배치실험의 결과로부터(Han et al., 2014), 우라늄 제거효율이 82.8%로 가장 높았던 무순을 사용하였다. 연속반응조는 10 cm × 30 cm × 10 cm 크기로 제작한 아크릴 박스 6개(반응조)를 개폐형 밸브와 튜브를 사용하여 직렬로 연결하고, 오염지하수를 5 ml/min 속도로 각 반응조에 0.9 L씩 유입한 후 다음 반응조로 흘러가도록 설계하였다(연속반응조의 1 pore volume: 5.4 L). 유리수경조에서 2주 동안 성장시킨 비교적 균일한 크기의 무순 200 g씩을 각 반응조에 이양한 후, 48시간 동안 14.4 L의 오염지하수를 주입하였으며, 온도 25°C, 습도 70%, CO₂ 농도 600 mg/L, 조도 4,000 Lux를 유지하는 식물생장기에서 연속반응조 실험을 실시하였다(Fig. 2). 반응 18시간, 36시간, 48시간 후 오염지하수의 잔류 우라늄 농도와 무순에 축적된 우라늄 농도를 각각 측정하여, 무순에 의한 반응시간별 우라늄 제거효율과 제거능을 계산하였다. 본 실험의 신뢰성을 입증하기 위해 연속반응조 실험의 우라늄 회수율을 제시하였다.

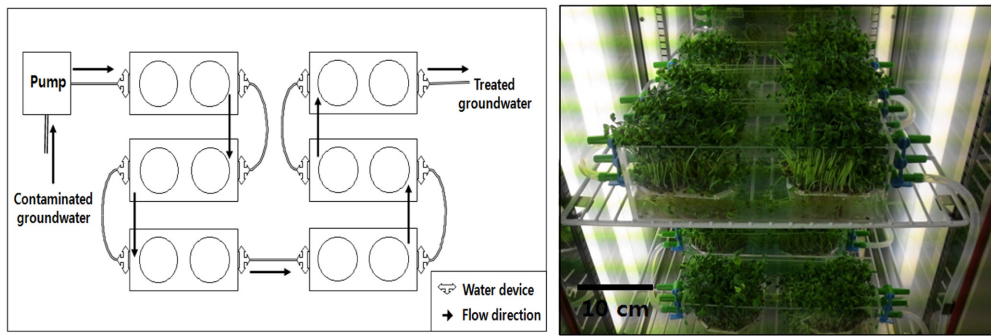


Fig. 2. Schematic (left) and photograph (right) of the continuous reaction system for the rhizofiltration.

2.2. 우라늄 제거능과 제거효율 계산

뿌리여과법에서 무순의 우라늄 제거능을 계산하기 위해 초기 우라늄 농도가 110 $\mu\text{g/L}$ 인 부산 OO지역 지하수를 대상으로 무순을 이용한 연속반응조 실험을 실시 한 후, 식물체 내 축적된 우라늄량은 습식분해법으로 추출하여 ICP-MS(Perkin elmer, Elan 6100, FIMS 400)로 우라늄 농도를 측정하였다. 습식분해법 과정은 연속반응조로부터 분리한 부위별 식물시료 2 g을 300 ml 비이커에 넣고 10 ml 질산(HNO_3)을 첨가하여 10시간 정치시킨 다음 갈색 연기가 모두 날아 갈 때까지 1 ml 과산화수소수(H_2O_2)를 넣고 180°C 이하에서 1차 산분해를 실시한 후, 최종 분해액인 ternary solution($\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HClO}_4 = 10 : 1 : 4$) 20 ml를 첨가하여 미황색이나 무색이 될 때까지 160°C-200°C에서 서서히 가열한 다음, 0.5% 질산을 사용하여 최종 분해액의 부피를 20 ml로 맞춘 후 Whatman NO. 40 여과지를 사용하여 여과한 여액의 우라늄 농도를 측정하였다. 식물 부위별로 우라늄 농도를 분석한 결과와 식물체의 건조질량으로부터 식물별 우라늄 제거능을 계산하였다.

뿌리여과법에서 무순의 우라늄 제거능(removal capacity: q)은 무순의 건조 단위질량 당 체내 축적된 오염물질($\mu\text{g/g}$)으로 정의된다(아래 식 참조).

$$\text{Removal capacity } (q) = \frac{M_u}{M_{dry}} \quad (1)$$

여기서, q 는 우라늄의 제거능($\mu\text{g/g}$), M_u 는 식물체 내 우라늄 총량(μg), M_{dry} 는 식물의 건조 단위질량(g)을 나타낸다. 식물 성장속도에 비해 체 내 축적된 오염물질이 많은 경우 제거능은 높은 값을 가지며, 이에 해당하는 식물은 과축적종에 속한다. 과축적종은 제거량 자체가 높고, 고농도에 대한 내성이 강하여 고농도의 오염수 처리가 가능할 뿐 아니라, 뿌리여과법 적용 후 처리해야하는 식물체량이

상대적으로 적어 처리비용 측면에서도 현장에서 사용이 용이하다(Chen and Cutright, 2001). 선행 연구 결과(Han et al., 2014), 특정 중금속(우라늄 포함)에 대하여 과축적종에 속하는 식물은 배추와 무순 등이었으며, 제거능은 263.3 $\mu\text{g/g}$ -289.7 $\mu\text{g/g}$ 범위에 속하였다. 본 연구에서는 무순의 우라늄 제거능을 다른 식물의 제거능과 비교하여, 무순이 과축적종에 속하는지를 평가하였다. 뿌리여과법의 우라늄 제거 효율은 뿌리여과법 반응 전/후 지하수의 우라늄 농도 차이로부터 아래 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Removal efficiency } (\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad (2)$$

여기서, C_i 는 오염지하수의 초기 우라늄 농도($\mu\text{g/L}$), C_f 는 실험 후 오염수의 잔류 우라늄 농도($\mu\text{g/L}$)를 나타낸다. 연속반응조 실험에서 반응 후 18시간, 36시간, 48시간마다 각 반응조 내의 오염지하수를 10 ml씩 총 3회 채취하여 Whatman No. 40번 여과지로 여과시킨 후, ICP-MS로 오염지하수의 잔류 우라늄 농도를 측정하였다. 모든 실험의 시료는 3회 분석한 결과의 산술평균값을 사용하여 자료값의 신뢰성을 높였다. 무순 부위(뿌리와 나머지 부분)별 축적된 우라늄 농도를 분석하여, 오염지하수에 용존하는 우라늄량과 무순 내 축적된 우라늄량 사이의 질량분배율을 계산하여 연속반응조 실험의 우라늄 회수율(recovery ratio)을 아래 식으로부터 계산하였다.

$$\text{Recovery ratio } (\%) = \frac{W_r + M_u}{W_t} \times 100 \quad (3)$$

여기서 W 는 실험 전 오염지하수 내 존재하는 우라늄 총량(μg), W_r 는 실험 후 오염지하수 내 잔류하는 우라늄 총량(μg), M_u 는 무순 체 내에 축적된 우라늄 총량(μg)을 의미한다.

2.3. 흡착등온선을 적용한 무순의 우라늄 제거 특성 규명

뿌리여과법에서 우라늄 제거능은 식물 뿌리에 대한 우라늄의 흡착특성에 의해 결정되므로, 식물 뿌리의 우라늄 흡착능을 계산한 후, 대표적인 Langmuir와 Freundlich 흡착등온곡선에 중첩시킨 결과로부터 무순의 우라늄 제거기작을 설명하였다. 뿌리여과법의 우라늄 제거기작을 식물체의 우라늄 흡착기작으로 가정하고 흡착평형 등온식에 도식하여 무순에 대한 우라늄의 최대 흡착농도와 우라늄에 대한 친화도를 규명하였다. 우라늄의 초기 농도가 18 µg/L, 31 µg/L, 84 µg/L, 116 µg/L, 179 µg/L, 263 µg/L 인 인공오염수를 대상으로 4종의 식물(상추, 배추, 무순, 미나리)을 사용한 뿌리여과법 실험 결과를 흡착등온식에 적용하여 평형상태에서 식물별 제거능을 평가하였다. 실험에 사용된 네 종류의 식물 중 상추, 배추, 무순의 씨앗은 식물 뿌리를 지지할 수 있는 지지망을 설치한 유리수경조(12 cm × 12 cm × 8 cm)에 담아 식물성장기 내에서 3주 동안 발아 및 성장시키고 미나리는 적당한 크기로 절단한 줄기를 유리수경조에 담구어 3주 동안 뿌리를 내려 성장시켰다. SIGMA-ALDRICH에서 구입한 우라늄 표준 용액(1000 µg/mL in 1% HNO₃)을 증류수에 희석하여 농도별로 제조한 인공오염수 350 mL를 채운 유리수경조에 식물의 뿌리가 충분히 적시도록 이양한 후, 식물성장기(온도 25°C, 습도 70%, 조도 4,000 Lux(16시간/일), CO₂ 농도 600 ppm)에서 총 72시간 동안 뿌리여과법 실험을 실시하였다.

뿌리여과법에서 무순에 대한 용존상 우라늄의 흡착반응이 평형상태에 도달하게 되었을 때, 용액 내에 잔류하는 용존 우라늄의 농도(C_f)와 식물 뿌리의 단위질량 당 흡착된 우라늄 농도(q_e) 관계로 정의되는 아래 식을 사용하였다.

$$q_e = \frac{V(C_i - C_f)}{g} \quad (4)$$

여기서, q_e 는 흡착 평형상태에서 식물 뿌리의 단위질량당 흡착된 우라늄량을 나타내며(µg/g), V 는 오염지하수 부피(L), C_i 는 오염지하수의 초기 우라늄 농도(µg/L), C_f 는 실험 후 오염지하수에 잔류한 우라늄 농도(µg/L), g 는 식물의 건조 단위질량(g)이다.

Langmuir 등온식은 단분자계 흡착평형식 중 가장 간단한 평형식이며, 식물 뿌리에 우라늄이 단분자층으로 흡착된다는 이론으로 식물 뿌리 표면적은 한정되어 일정량의 우라늄만이 흡착될 수 있고 흡착된 분자들 사이에는 상호작용이 없다는 이론이다. 따라서 일정한 시간이 경과하면 흡착 농도는 더 이상 증가하지 않고 평형농도에 도달하게 된다.

식물체에 대한 우라늄의 흡착이 평형 상태에 도달했을 때 최대흡착농도와 우라늄에 대한 친화도를 정의함으로써 우라늄의 흡착기작을 정량적으로 규명하였다. Langmuir 모델의 수학적 표현식은 아래와 같다(Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

여기서 q_e 는 흡착 평형상태에서 식물 뿌리의 단위질량당 흡착된 우라늄량(µg/g)이며, C_e 는 용액 내 잔류하는 용존 우라늄 농도(µg/L), q_m 는 식물체에 대한 우라늄의 최대흡착용량(µg/g), K_L 은 흡착 친화도(sorption affinity)를 나타내는 Langmuir 상수이다. Freundlich 등온식은 표면에너지가 균질하지 않고 흡착된 분자들 사이의 상호작용이 존재하여, 우라늄 제거능이 식물 뿌리 표면적의 제약을 적게 받는 경우 적용 가능하다. Freundlich 모델의 수학적 표현식은 다음과 같다(Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

여기서, K_F 는 Freundlich 상수로 흡착능력을 나타내며, $\frac{1}{n}$ 은 흡착강도를 나타낸다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1. 연속반응조 실험 결과

3.1.1. 무순의 성장속도 평가

식물성장기에서 발아 후 2주 동안 성장한 무순과 다른 식물(상추, 배추)과의 성장속도 차이를 비교해 보면(Fig. 3), 씨앗 발아 1주 후 상추와 배추 뿌리는 0.5 cm, 줄기(잎포함)은 3 cm 정도만 성장하였지만, 무순은 뿌리가 1 cm, 줄기(잎포함)는 6 cm 성장하였다. 씨앗 발아 2주 후부터는 상추와 배추의 뿌리는 0.7 cm, 줄기(잎포함)은 4 cm 정도만 성장한 반면 무순 뿌리는 3 cm, 줄기(잎포함) 8 cm로 빠른 성장을 하였다. 재배결과 무순은 상추, 배추에 비하여 성장속도가 훨씬 빨라 고생체량종으로 분류되며, 만약 단위 중량당 우라늄 농축량도 높게 나타난다면 뿌리여과법에 매우 효과적으로 이용할 수 있을 것으로 판단되었다. 연속반응조 실험을 통하여 무순이 우라늄에 대한 과축적증임을 입증하고자 하였다.

3.1.2. 무순의 우라늄 제거능 계산

뿌리여과법 연속반응조 실험으로부터 계산된 무순의 우라늄 제거능 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 연속반응조 실험

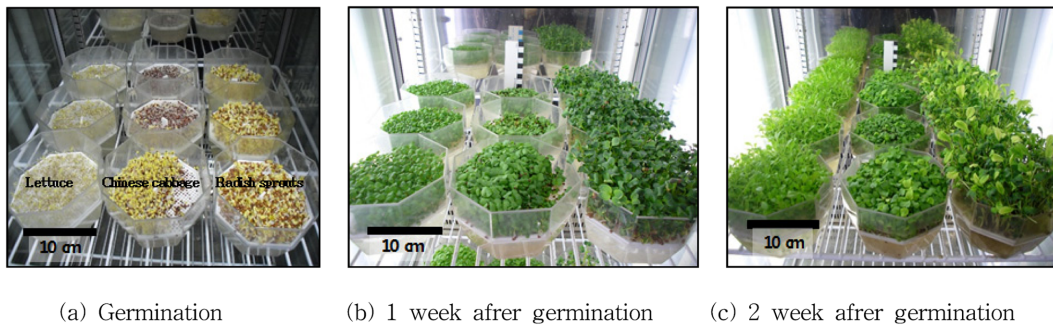


Fig. 3. The photograph of three plants cultivated in the phytotron.

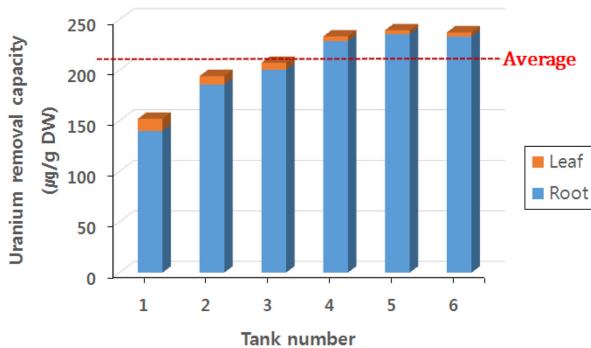


Fig. 4. The uranium removal capacity for root and shoot part of radish sprouts in the continuous clean-up system.

험 48시간 동안 5 ml/min 속도로 6개의 반응조를 통과한 14.4 L의 오염지하수에 의한 각 반응조의 무순의 우라늄 제거능은 최소 152.1 µg/g에서 최대 239.7 µg/g(평균 210.8 µg/g)으로 나타났다. 무순 뿌리만의 우라늄 제거능은 최소 140.1 µg/g에서 최대 235.9 µg/g으로 높게 나타났다, 무순 줄기(잎포함)의 제거능은 최소 3.8 µg/g에서 최대 11.9 µg/g으로 매우 낮았다(뿌리 제거능의 1/25 수준). 이러한 실험 결과는 기존에 우라늄 제거능이 높다고 보고된 해바라기(*Helianthus annuus* L.)의 제거능 161.5 µg/g과 강낭콩(*Phaseolus vulgaris* L. var. *vulgaris*)의 제거능 75.3 µg/g(Yang et al., 2015)보다 높은 결과이며, 겨자(*Brassica juncea*)의 제거능 181 µg/g-291 µg/g(Eapen et al., 2003)과 비슷하였다. 그리고 선행 연구(Han et al., 2014)의 배치실험 결과에서 상추(*Lactuca sativa* L.)와 미나리(*Oenanthe javanica*)의 우라늄 제거능이 각각 59.9 µg/g과 21.2 µg/g인 것과 비교해도 무순의 제거능이 높음을 알 수 있었다. 실험 결과로부터 무순은 유속을 고려한 연속반응조 실험에서도 기존의 배치실험과 마찬가지로 높은 제거능을 유지하여 뿌리여과법을 적용하는 경우 무순은 우라늄에 대하여 과속적중임을 알 수 있었다. 뿌리여과법에서 무순의 우라늄 제거는 대부분 뿌리에서 일어나

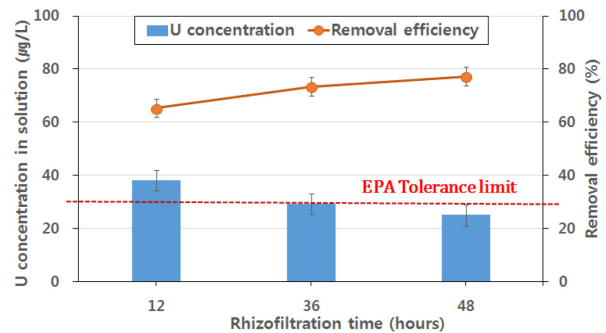


Fig. 5. The uranium removal efficiency of radish sprouts in the continuous clean-up system.

며, 총 실험시간이 48시간으로 매우 짧은 것을 고려하면, 무순의 생체증가량은 높으나 아직 개체량이 작은 시기인(본 연구에서는 발아 후 약 2-3주) 어린 무순의 뿌리만을 이용할 수 있으며, 이 경우 높은 우라늄 제거능을 유지하면서도 실험 후 처리해야하는 무순 뿌리 체적을 줄일 수 있어서, 현장 적용 시 저비용으로 운영이 가능할 것으로 판단된다.

3.1.3. 무순의 우라늄 제거효율 계산

지하수의 우라늄 초기농도가 EPA 수질허용기준치(30 µg/L)보다 약 4배 높은 부산 OO지역 지하수를 대상으로 48시간 동안 연속반응조 실험을 수행한 결과, 48시간 동안 연속반응조를 통과한 오염지하수의 14.4 L에 대하여 1,200 g(wet weight)의 무순에 의한 우라늄 제거효율은 18시간 후 63.4%이고 48시간 후에도 77.2%로 높은 제거효율을 나타내었다(Fig. 5). 연속반응조 실험 18시간 경과 후 오염지하수의 잔류 우라늄 농도는 38.1 µg/L로 수질허용기준치(30 µg/L)에 미치지 못하였지만, 36시간 경과 후부터는 오염지하수의 잔류 우라늄 농도가 29.2 µg/L로 수질허용기준치 이하로 나타났으며, 48시간 후에는 오염수의 잔류 우라늄 농도는 25.1 µg/L로 낮게 유지되었다. 국내 우라늄 농도가 높은 지하수의 우라늄 농도 범위가 86

$\mu\text{g/L}$ -171 $\mu\text{g/L}$ 임을 감안하면(Han et al., 2014; Jeon, 2009), 무순을 이용하여 뿌리여과법을 실시하는 경우, 반응 36시간 이후부터는 국내 대부분 오염지하수의 우라늄 농도를 EPA 수질허용기준치 이하로 낮출 수 있으므로 현장에서 대규모 뿌리여과법 연속반응조 활용이 가능할 것으로 판단된다.

3.1.4. 연속반응조 실험의 우라늄 회수율 계산

연속반응조 실험 결과로부터, 오염지하수 내 존재하는 우라늄량, 연속반응조 실험 후 잔류하는 잔류량, 무순에 축적된 우라늄 총량을 측정하여 본 실험의 우라늄 회수율을 계산하였다. 실험 동안 반응조에 주입한 오염지하수 14.4 L에 대하여, 실험 후 반응조를 통과한 처리수 13.0 L가 회수되었다. 회수되지 않은 오염지하수 1.4 L는 분석을 위해 채취한 시료량, 실험 기간 동안 증발된 양, 식물 대사에 의해 체내 흡수된 양 등을 포함하는 실험 중에 소실된 지하수량이다. 주입한 오염지하수 14.4 L 내에 존재하는 총 우라늄량은 1,584.0 μg 이었고(오염수 농도 110 $\mu\text{g/L}$ 지하수량), 실험 후 6개 반응조 5.4 L 지하수 내 잔류하는 우라늄량은 451.9 μg 이었다. 반응 18시간 후 연속반응조를 통과하여 회수된 2.85 L 처리수 내 잔류 우라늄량은 205.7 μg 이었고, 36시간 후 회수된 2.85 L 처리수 내 잔류 우라늄량은 157.6 μg 이었으며 48시간 후 1.90 L 처리수 내 잔류 우라늄량은 90.2 μg 으로, 전체 처리수에 잔류하는 우라늄 총량은 905.2 μg 이었다. 따라서, 48시간 연속반응조 실험 후 6개 반응조 내의 총 1,200 g의 무순에 의해 축적된 우라늄량은 567.0 μg 이고 처리수의 잔류 우라늄 총량과 무순에 축적된 총량의 합은 1,472.2 μg 이므로 연속반응조 실험을 통해 주입한 오염지하수 14.4 L 내에 존재했던 우라늄량 1,584.0 μg 에 대하여 92.9%의 우라늄이 회수되었음을 알 수 있었다. 회수된 92.9%의 우라늄 외의 회수되지 않은 7.1%의 우라늄량은 분석을 위해 채취한 지하수 시료량, 실험 기간 동안 증발된 지하수량, 식물 대사에 의해 체내 흡수된 양 등의 결과로부터 발생된 것으로 판단된다. 이러한 높은 우라늄 회수율은 본 실험이 오염지하수와 식물체 사이에서 발생하는 우라늄 질량 이동 과정을 적절하게 반영하고 있음을 의미한다.

실험 48시간 후 각 반응조 내에서 무순에 축적된 우라늄량을 무순 부위별로 Fig. 6에 나타내었다. 각각의 반응조 내에서 무순 뿌리와 줄기(잎포함)에 축적된 우라늄 절대량은 89.7 μg -118.6 μg 이었다. 첫 번째 반응조 내 무순의 절대량이 가장 높고 점점 낮아져서 마지막 반응조 내 무순의 절대량이 가장 낮게 나타나는 이유는, 주입된 오

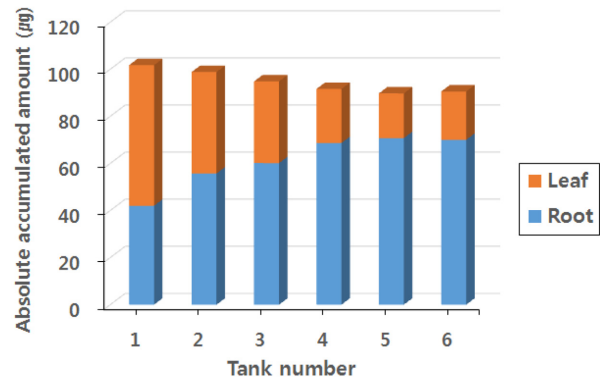


Fig. 6. Accumulated uranium amount in root and shoot part of radish sprouts for 48 hours of the continuous clean-up system.

염수가 반응조를 거치면서 순차적으로 무순 뿌리와 줄기(잎포함)에 축적되기 때문이다. 첫 번째 반응조의 무순 뿌리와 줄기(잎포함)에 의해 축적된 절대량은 42.1 μg 과 59.7 μg 으로 줄기(잎포함)가 뿌리보다 높은 반면, 반응조 배열 순서에 따라 뒷 쪽 반응조로 갈수록 무순 뿌리에 축적되는 우라늄량은 높아지고 줄기(잎포함)의 우라늄량은 상대적으로 낮아져, 마지막 반응조의 무순 뿌리와 줄기(잎포함)의 절대량은 70.1 μg 과 20.5 μg 으로 뿌리가 줄기(잎포함)보다 높게 나타났다. 이러한 결과는 비록 뿌리의 제거능이 줄기(잎포함)보다 높지만 시간 경과에 따라 뿌리에 흡착된 우라늄이 줄기(잎포함)로 전이되어 줄기(잎포함)에 축적하기도 하고, 무순 줄기(잎포함)의 개체량이 뿌리보다 10배 이상 많기 때문에 무순 줄기(잎포함)의 총 축적량이 높게 나타나기 때문이다. 실험 결과로부터 무순은 식물의 뿌리와 줄기(잎포함) 부분에 일정 농도 이상의 중금속 축적이 가능한 과축적종의 특성을 가지고 있고 생체 성장 속도도 빨라, 뿌리여과법을 실시할 경우 비교적 짧은 시간동안에 효과적으로 우라늄을 제거할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 흡착등온선을 적용한 무순의 우라늄 제거 특성 규명

4종의 국내 대표 작물에 대하여 수행한 뿌리여과법 배치실험 결과를 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 각각 중첩시켜 계산한 Langmuir 최대 흡착능(q_m), 흡착 친화도(sorption affinity)를 나타내는 Langmuir 상수(K_L), Freundlich 분배계수(distribution coefficient, K_F)와 보정 상수(correction factor, $1/n$)값을 Fig. 7, Fig. 8, Table 2에 나타내었다. 배치실험 결과 모든 식물 중에서 지하수 내 우라늄 초기 농도가 증가할수록 식물 뿌리의 흡착농도도 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 뿌리여과법 실험 결과와 흡착등온식의 일치도를 나타내는 상관계수(r^2)를

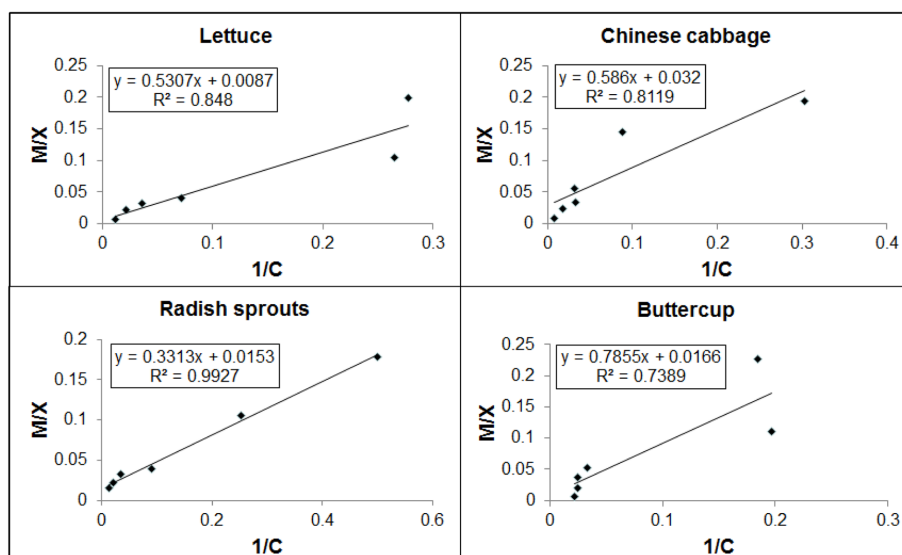


Fig. 7. Results of the Langmuir isotherm curve fitting for the rhizofiltration results.

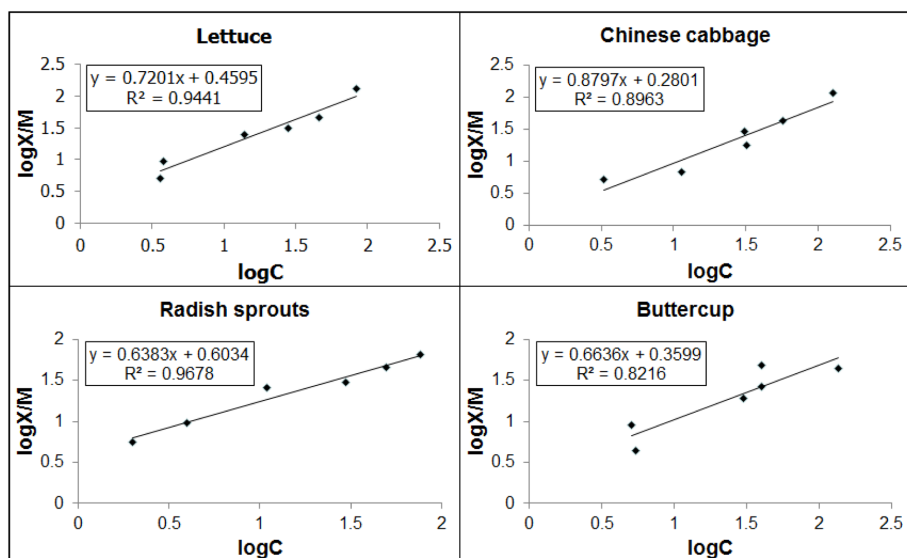


Fig. 8. Results of the Freundlich isotherm curve fitting for the rhizofiltration results.

Table 2. Langmuir and Freundlich sorption parameters derived from the isotherm curve fitting for rhizofiltration results

	Langmuir sorption parameters			Freundlich sorption parameters		
	r^2	q_m	K_L	r^2	K_F	$1/n$
Lettuce	0.85	163.9	0.01	0.94	288	0.72
Chinese cabbage	0.81	546.1	0.03	0.90	191	0.70
Radish sprouts	0.99	461.8	0.02	0.97	401	0.64
Buttercup	0.74	211.3	0.02	0.88	142	0.66

비교한 결과, 대부분의 식물 종에 대한 우리농 흡착 특성은 Langmuir 등온식 보다는 Freundlich 등온식에 더 잘 부합하는 것으로 나타났다. Freundlich 분배계수 K_F 와 보정상수 $1/n$ 은 평형상태에서 각각 흡착능력과 흡착강도를

나타내는데, K_F 값은 무순이 401 $\mu\text{g/g}$ 으로, 상추(288 $\mu\text{g/g}$), 배추(191 $\mu\text{g/g}$), 미나리(142 $\mu\text{g/g}$)보다 흡착능이 훨씬 높은 것으로 나타났다. 흡착등온선의 기울기를 나타내는 보정상수 $1/n$ 은 무순이 0.64로 다른 3종의 식물에 비해 우리

늄에 대한 흡착이 가장 용이한 것으로 나타났다. 무순은 Langmuir 흡착등온식에서도 다른 3종의 식물들과는 달리 상관계수(r^2)가 0.99로 높게 나타나 Langmuir 흡착등온식에도 잘 부합되었으며, Langmuir 최대 흡착능은 461.8 $\mu\text{g/g}$ 로 Freundlich 최대 흡착능 401.0 $\mu\text{g/g}$ 과 비슷하게 나타났다. Langmuir와 Freundlich 흡착등온식에 각각 중첩시켜 계산한 무순의 최대 흡착능이 실제 오염수를 이용한 연속반응조 실험에서의 무순 최대 흡착능 239.7 $\mu\text{g/g}$ 보다 높게 나타나는 이유는 흡착등온식에 적용하기 위해 농도별로 제조한 인공오염수와 연속반응조 실험에 사용한 실제 오염수는 지하수 내 존재하는 경쟁이온들에 의한 이온강도 차이와 수질 특성에 차이가 있기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

연속반응조 실험 과정의 우라늄 회수율이 92.9%로, 우라늄 제거 관련 선행 연구들에서 식물-오염수 사이 우라늄의 질량 이동을 측정하기 어려워 회수율이 지나치게 높거나 낮게 나타난 한계를 극복하였고, 이 결과로부터 식물체 내 우라늄 축적량에 의한 제거효율 계산이 가능함을 입증하였다. 뿌리여과법에서 무순의 평균 우라늄 제거효율과 제거능은 각각 77.2%와 210.8 $\mu\text{g/g}$ (dry weight)으로, 무순은 우라늄에 대하여 과축적종과 고생체량종의 특성(초기 성장속도가 빠르고 우라늄 축적능이 높음)을 모두 갖추고 있음을 알 수 있었다. 무순은 국내외 기존의 우라늄 제거 연구에는 사용하지 않았던 식물종이지만, 본 연구를 통하여 비교적 짧은 시간에 다량의 우라늄을 제거할 수 있는 식물종임을 입증함으로써, 오염지하수 정화에 대한 무순을 이용한 뿌리여과법의 현장 적용 가능성을 제시하였다.

사 사

이 논문은 2013년도 정부재원(한국연구재단 일반연구지원사업)의 지원을 받아 연구되었음(NRF-2013R1A1A2062339). 본 논문을 세심하게 심사하여주신 심사자들에게 감사드립니다.

References

Antonkiewicz, J. and Jasiewicz, C., 2002, The use of plants accumulating heavy metals for detoxification of chemically pol-

luted soils, *J. Polish Agric. Univ.*, **5**, 121-143.

Baker, A.J.M., McGrath, S.P., Reeves, R.D., and Smith, J.A.C., 1998, Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metalpolluted soils, In Terry N, Banuelos GS(eds.) *Phytoremediation*, Ann Arbor Press, Ann Arbor, MI.

Beveridge, T.J. and Murray, R.G.E., 1980, Sites of metal deposition in the cell wall of *Bacillus subtilis*, *Int. J. Mycobacteriol.*, **141**, 876-887.

Chen, H. and Cutright, T., 2001, EDTA and HEDTA effects on Cd, Cr, and Ni uptake by *Helianthus annuus*, *Chemosphere*, **45**, 21-28.

Cornish, J.E., 1995, Evaluation of in situ phytoremediation of uranium-contaminated soils in Ohio and Montana. Hazardous Management '95 Conference proceeding.

Dushenkov, S., Vasudev, D., Kapulnik, Y., Gleba, D., Fleisher, D., Ting, K.C., and Ensley, B., 1997, Removal of uranium from water using terrestrial plants, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 3468-3474.

Dushenkov, V., Kumar, P.B.A.N., Motto, H., and Raskin, I., 1995, Rhizofiltration: The use of plants to remove heavy metals from aqueous streams, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 1239-1245.

Eapen, S., Suseelan, K.N., Tivarekar, S., Kotwal, S.A., and Mitra, R., 2003, Potential for rhizofiltration of uranium using hairy root cultures of *Brassica juncea* and *Chenopodium amaranticolor*, *Environ. Res.*, **91**, 127-133.

Freundlich, H., 1906, Adsorption in solution, *Phys. Chem. Soc.*, **40**, 1361-1368.

Gatliff, E.G., 1994, Vegetative remediation process offers advantages over traditional pump-and-treat technologies, *Remediation*, Summer, 343-352.

Ghosh, M. and Singh S.P., 2005, A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts, *Appl. Ecol. Environ. Res.*, **3**, 1-18.

Grenthe I., Fuger, J., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H., and Forest, I., 1992, *Chemical Thermodynamics of Uranium*, Elsevier.

Han, Y.K., Kim, S.Y., Heo, H.J., and Lee, M., 2014, Application of rhizofiltration using Lettuce, Chinese Cabbage, Radish Sprouts and Buttercup for the remediation of uranium contaminated groundwater, *J. Soil Groundw. Environ.*, **19**(6), 37-48.

Igwe, J.C. and Abia, A.A., 2006, A bioseparation process for removing heavy metals from wastewater using biosorbents, *African J. Biotechnol.*, **5**, 1167-1179.

Jeon, D.Y., 2009, Radionuclides of ground waters in Busan, *J. Soil Groundw. Environ.*, **14**(5), 51-61.

Jeong, S.K., Kim, T.S., and Moon, H.S., 2010, Characteristics of

- heavy metals uptake by plants: based on plant species, types of heavy metals, and initial metal concentration in soil, *J. Soil Groundw. Environ.*, **15**(3), 61-68.
- Langmuir, D., 1997, Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, NJ.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Ameri. Chem. Soci.*, **40**, 1361-1403.
- Lee, H.M., Moon K.H., Kim, J.S., Ahn, J.K., and Kim, H.C., 2008, Distribution of some environmental radionuclides in rocks and soils of Guemjeong-Gu area in Busan, *J. Petrol. Soci. Korea*, **17**(3), 179-190.
- Macek, T., Mackova, M., and Kas, J., 2000, Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation, *Biotechnol. Adv.*, **18**, 23-34.
- Ministry of Environment (MOE), 2007, Final report for the investigation of naturally occurred radioactive materials in groundwater.
- National Institute of Environmental Research (NIER), 1999, Report for the investigation of naturally occurred radioactive materials in groundwater (I).
- Reeves, R.D. and Baker, A.J.M., 2000, Metal-accumulating plants. In: Raskin, I. (Ed.), phytoremediation of toxic metals: using plants to clean up the environment, John Wiley & Sons, Incorporated, 193-229.
- Schnoor, J.L., Light, L.A., McCutcheon, S.C., Wolfe, N.L., and Carreira, L.H., 1995, Phytoremediation of organic and nutrient contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(7), 318-323.
- Schnoor, J.L., 1998, Phytoremediation, Ground-Water Remediation Technology Analysis Center, Pittsburgh, PA.
- Simonich, S.L. and Hites, R.A., 1995, Organic pollutant accumulation in vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, **29**(12), 2905-2914.
- Son, C.M., Lee, S.M., Kim, Y.K., Kim, S.W., and Kim, H.S., 1978, Explanatory Text of the Geological Map of Dongrae Sheet(1:50,000). Korea Research Institute of Geoscience and Mineral Resources.
- Son, M., Hamm, S.Y., Kim, I.S., Lee, Y.H., Jeong, H., Ryu, C.K., and Song, W.K., 2002, Fracture analysis for evaluation of groundwater flow around the geumjeong mountain, Busan, *J. Eng. Geol.*, **12**(3), 305-317.
- Suzuki, Y., Kelly, S.D., Kemner, K.M., and Banfield, J.F., 2002, Nanometre-size products of uranium bioreduction, *Nature*, **419**, 134.
- Tlustos, P., Pavlikova, D., Szakova, J., Fischeroa, Z., and Balik, J., 2006, Exploitation of fast growing trees in metal remediation, In phytoremediation rhizoremediation, Eds. Martina Mackova, David N. Dowling, and Thomas Macek, 83-102, Springer.
- US EPA, 1999, Phytoremediation resource guide, EPA 542-B-99-003.
- Waite, T.D., Davis, J.A., Payne, T.E., Waychunas, G.A., and Xu, N., 1994, Uranium(VI) adsorption to ferrihydrite: application of a surface complexation model, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 5465-5478.
- Willey, N. and Collins, C., 1996, Phytoremediation of soil contaminated with low concentration of radionuclides, *Water, Air, Soil Pollut.*, **88**, 167-176.
- Yang, M.J., James, W.J., and Lee, M.H., 2015, Uranium and cesium accumulation in bean (*Phaseolus vulgaris* L. var. vulgaris) and its potential for uranium rhizofiltration, *J. Environ. Radioact.*, **140**, 42-49.