Research Paper

Remediation of Heavy Metals in Deep-sea Mining Tailings by Using Rhamnolipid

Hyojin Kim¹ · Kyoungrean Kim^{1,2,*}

¹Korea Institute of Ocean Science and Technology (KIOST)

²KIOST School, University of Science and Technology (UST)

(Received August 23, 2019; Revised September 23, 2019; Accepted October 1, 2019)

Objectives : Rhamnolipid for the remediation of heavy metals in deep-sea mining tailings originated from manganese nodules was mainly focused in this research. As continued development depletes land-based metal resources, deep-sea natural resources such as manganese nodules collected from the Clarion-Clipperton Fracture Zone in the Pacific Ocean are inevitably drawing attention as useful alternative resources. The London protocol 1996 (LP) under International Maritime Organization (IMO) and the International Sea-bed Authority (ISA), however, will come up with the environmental guidelines of deep-sea mining tailings by early 2020s. Accordingly, there are urgently required to develop technologies that remediate heavy metals of deep-sea mining tailings. In this research, rhamnolipids which were known as biosurfactants was used to extracting agent for heavy metals in deep-sea mining tailings.

Methods : Sample (20-63 μm , manganese nodules) made of 2% (w/v) liquid using ultrapure water were stirred and mixed with a rhamnolipid solution (0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%) for various elapsed time, to evaluate the possibility of remediation of heavy metals in deep-sea mining tailings using rhamnolipid. Each mixture was analyzed for heavy metals eluted into the liquid after solid-liquid separation.

Results and Discussion : Rhamnolipid was effective in removal of heavy metals and environmentally friendly. The extracted concentration of copper (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), and cadmium (Cd) were correspondingly enhanced with specific elapsed time and rhamnolipid's concentrations, also.

Conclusions : The results of this research should be used as basic data for the actual development of the remediation technology for deep-sea mining tailings using rhamnolipid in the future.

Key Words : *Deep-sea Mining Tailings, Biosurfactants, Rhamnolipids, Heavy Metals, Remediation*

* Corresponding author E-mail: kyoungrean@kiost.ac.kr Tel: 051-664-3198 Fax: 051-405-9330

연구논문

생물계면활성제 람노리피드를 이용한 심해저 광업 잔재물 내 중금속 정화

김효진¹ · 김경련^{1,2,*}

¹한국해양과학기술원

²과학기술연합대학원대학교 KIOST 스쿨

목적 : 본 연구는 생물계면활성제인 람노리피드(rhamnolipid)를 이용한 세척 처리에 의한 심해저 광업 잔재물 내 중금속 정화 가능성을 평가하였다. 급격한 개발로 육상의 금속자원이 고갈됨에 따라, 대체자원으로 태평양의 클라리온-클리프톤 구역(The Clarion-Clipperton Fracture Zone)의 망간 단괴 등 심해저 광물자원이 주목받고 있다. 하지만 국제해사기구(IMO) 산하 런던의정서(London Protocol 1996; LP)가 국제해저기구(ISA)와 심해저 광물자원 개발을 위한 국제환경기준안을 2020년 초까지 수립할 예정이기 때문에, 심해저 광물자원 개발 시 발생하는 잔재물에 대한 정화(Remediation) 기술 또한 개발이 시급하다. Rhamnolipid는 생분해성을 가지는 친환경 생물계면활성제로, 토양 및 광산폐수에서 중금속 제거 효과를 입증한 바 있다. 본 연구에서는 rhamnolipid를 이용하여 심해저 광물자원 내 중금속 정화 가능성을 평가하고, 경과시간 및 rhamnolipid 농도에 따른 다양한 조건에서의 중금속 용출 특성을 평가하였다.

방법 : Rhamnolipid를 이용한 심해저 광물자원 내 중금속 정화 가능성을 평가하기 위하여, 초순수를 사용하여 2% (w/v)의 액상으로 만든 시료(20-63 μm , 망간 단괴)와 rhamnolipid용액(0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% (w/v))을 다양한 경과시간 동안 교반·혼합하였다. 각각의 혼합물은 고상과 액상을 분리하여 액상에 용출된 중금속을 분석하였다.

결과 및 토의 : 연구 결과, 우선 처리대상물질로 선정한 구리, 아연, 니켈, 카드뮴에 대하여 용출된 중금속의 농도는 경과시간 및 rhamnolipid 농도에 비례하여 증가하는 경향을 보였다.

결론 : 다양한 처리 조건에서 시료의 용출 특성을 기초로, 향후 rhamnolipid를 이용한 실제 심해저 광업 잔재물 정화 기술 개발을 위한 기초 자료로써 활용될 것이다.

주제어 : 심해저 광업 잔재물, 생물계면활성제, 람노리피드, 중금속, 정화

1. 서론

산업발전에 비례하여 육상의 금속 자원이 점차 고갈됨에 따라 대체 자원으로 망간 단괴(Manganese nodules) 등 심해저 광물자원이 주목받고 있다. 망간 단괴는 산업에 유용한 망간, 철, 니켈, 구리 등의 금속이 다량 함유되어 있으며¹⁾, 우리나라는 1994년부터 망간 단괴의 탐사, 채광(집광, 양광, 선광) 공정 등의 연구를 통해 현재는 상업 채광을 위한 상용 기술을 목표로 기술 개발이 이루어지고 있다.²⁾

최근 국제해사기구(International Maritime Organization; IMO) 산하 런던의정서(London Protocol 1996; LP)는 국제해저기구(International Seabed Authority; ISA)와 해양환경 및 해양생물을 보호하고 지속가능한 자원 개발을 위해, 심

해 채광에 대한 국제환경기준안(Guidelines)을 2020년 초까지 수립할 계획이다.³⁻⁵⁾ 이에 심해저 광물자원 개발 시 발생할 수 있는 환경오염을 최소화할 수 있는 정화(Remediation) 기술 역시 필요한 상황이다.

기존의 육상 토양 또는 광산 폐수에서 중금속을 제거하는 방법으로 물리적인 분리, 흡착 처리방법과 화학적인 세척, 용출 및 복합적인 처리방법에 대한 연구결과 및 처리기술이 있으나⁶⁻⁸⁾ 해양 환경 조건 즉, 해황(염분, 해류 등의 물리적 상황, 기상)과 공간(선박 폭, 길이) 및 인프라(용수, 전기 등)의 제한 조건을 극복하고 바로 적용하기에는 어려움이 있다. 특히 해역에서 처리를 상정할 때 해양환경 관리 측면에서 산, 염기 또는 유해 화학물질을 첨가제로 사용하는 것이 제한된다. 따라서, 2020년대 초부터 시작될 심해저

Fig. 1. Sample collecting area: The Clarion-Clipperton Fracture Zone (132°22.68'W-131°17.22'W, 10°27.3'N-10°32.7'N) in the Pacific Ocean.

광물자원의 상업적 채광을 위해서는 새로운 개념의 정화기술 개발이 시급히 요구된다.

Rhamnolipid는 환경 친화적인 생물계면활성제로써 낮은 독성과 높은 생분해성을 가지며, rhamnolipid와 같이 음전하를 가진 생물계면활성제는 양전하의 중금속과 강한 착화합물을 형성한다. 최근에는 이를 이용한 토양 중금속 정화 효과 또한 입증된 바 있다.⁹⁻¹⁵⁾ 그러나 망간 단괴와 같은 심해저 광물자원을 포함한 퇴적물에 적용된 사례는 아직 보고된 사례가 없다.

본 연구에서는 심해저 광물자원 개발 시 선광 잔재물에 함유된 유해 중금속 정화에 rhamnolipid의 적용 가능성을 평가하여, 향후 실제 심해저 광물자원 개발에서 적용될 수 있는 상용 정화 기술 개발을 위한 기초자료로써 제시하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료

망간 단괴는 태평양에 위치한 클라리온-클리프톤 구역(The Clarion-Clipperton Fracture Zone) (131°22.68'W-131°17.22'W, 10°27.3'N-10°32.7'N) (Fig. 1)에서 자유낙하 시료채취기(Free fall grab)와 상자식 채니기(Box corer)를 이용하여 2018년 3월 채취하였으며, 자연건조하여 실험실 내 실온 보관하였다. 건조된 망간 단괴는 조 크러셔(Jaw crusher)와 볼 밀(Ball mill)을 이용하여 잘게 부순 뒤 입자 크기에 따라 3가지로 분류하였으며(>63 μ m, 20-63 μ m, <20 μ m), 본 연구에서는 심해 채광 시 선광(Dressing) 공정의 하한값(Lower limit)이 수심에서 100 μ m임을 고려하여 입자크기 20-63 μ m를 시료로 사용하였다 (Fig. 2).

2.2. 시약 및 표준물질

Rhamnolipid (R90-100G)는 미국의 AGAE technologies로부터 시약을 구입하여 사용하였으며, 중금속 분석의 신뢰도 검증을 위하여 구리, 아연, 니켈, 카드뮴 중금속 각각의

Fig. 2. Schematic diagram of research flow.

표준물질(Kanto Chemical, Japan)을 사용하였다.

2.3. Rhamnolipid 정화 실험

초순수를 사용하여 2% (w/v)의 액상으로 만든 시료 20 mL와 rhamnolipid-용액(0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3% (w/v)) 20 mL를 glass bottle (60 mL)에 넣은 다음, 마그네틱 바와 교반기를 이용하여 각각의 경과시간 동안 교반·혼합하였다. 각각의 혼합물은 4,000 rpm에서 1시간 동안 원심분리기 (Sorvall™ ST 40 Centrifuge, Thermo Fisher Scientific, USA)로 고상과 액상을 분리하였다. 분리된 액상은 플라스틱 실린지(30 mL)와 0.45 μ m 아크릴 필터(Acrylic filter)를 이용하여 여과한 다음 액상에 용출된 중금속을 분석하였다. Rhamnolipid를 사용한 망간 단괴 선광 잔재물의 정화 가능성을 평가하기 위하여 경과시간은 5분부터 7일까지 총 15개의 조건에서 시험·평가하였다.

2.4. 중금속 분석

중금속 분석은 해양환경공정시험기준(해양수산부 고시 제 2018-143호)에 따라 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS) (Thermo X series, ThermoFisher, USA) 또는 US EPA방법 (Method 8506, Method 8009, Method 10220, Method 10217)에 의해 UV-Vis 분광광도계(Spectrophotometer) (DR-5000, Hach, USA)를 사용하여 분석하였다. 총 유기탄소(Total organic carbon; TOC)는 Total organic carbon analyzer (Shimadzu, TOC-Voph, Japan)으로 분석하였다. 모든 데이터는 매회 반복구 3개로 하였으며 총 3회 반복하였다. 중금속 측정 시 회수율은 표준물질 (Kanto Chemical, Japan)을 이용하여 검증하였다(Cu: 95.73 ~ 98.67%, Zn: 92.79 ~ 96.40%, Ni: 92.57 ~ 95.86%, Cd: 95.00 ~ 97.36%).

Table 1. Heavy metal constituents of sample, manganese nodules.

Specification	Values
Al (wt%)	2.38
Fe (wt%)	4.17
Cr (wt%)	7.85
Ni (mg/kg)	15,131
Cu (mg/kg)	12,932
Zn (mg/kg)	1,462
As (mg/kg)	55.3
Cd (mg/kg)	18.0
Pb (mg/kg)	254

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 특성

실험에 사용된 시료 내 중금속 및 기타 화합물의 농도와 성분을 조사한 결과, 시료 2% (w/v) 용액의 pH는 9.21이었으며 총 유기탄소(TOC)는 2.15 mg/L로 전체 성분 중 0.33%를 차지하였다. 실험에 사용된 시료내 중금속 함량은 **Table 1**과 같으며, 니켈, 구리의 함량이 각각 15,131 mg/kg, 12,932 mg/kg로 알루미늄에 비해 6,357배, 5,434배 정도 높았다. 정화 목표 설정을 위해서는 유해 중금속의 함량뿐만 아니라 생태계 영향을 포함하여 환경에 미치는 영향을 고려하는 것이 중요하다. 연구에 앞서 시료에 포함된 중금속 함량을 각 나라의 해양퇴적물 정화 기준에 따라 비교평가하였다(**Table 2**).

시료 내 일부 중금속은 해양퇴적물 정화 기준보다 상당히 높은 수준의 농도로 나타났다. 시료 내 니켈의 양은 한국의 Level 2, 미국의 ERL 기준보다 약 291배, 504배 더 높았으며, 구리와 아연 또한 각각 약 120배, 185배 그리고 3.6배, 12.2배 정도 높은 농도로 나타났다. 카드뮴의 경우 시료 내 양은 18 mg/kg로 나타났으나, 적은 양으로도 환경

에 치명적인 영향을 끼치는 항목으로 우리나라 Level 2 기준인 4.21 mg/kg에 비하여 4.28배 초과하였다.

Table 2에서 각 나라의 해양퇴적물 정화 기준은 유사하며 LP와 ISA가 마련하게 될 국제 환경기준안(Guidelines) 또한, 이러한 나라들의 해양퇴적물 정화 기준과 유사할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 각국의 해양퇴적물 정화 기준을 고려하여, 시료 내 중금속 함량에 따라 구리, 아연, 니켈, 카드뮴을 우선 처리 대상 물질(Primary target materials)로 비소, 납을 차순위 처리 대상물질(Secondary target materials)로 규정하였다. 본 연구에서는 우선 처리 대상물질을 대상으로 태평양 등 다양한 해역에서 환경에 미치는 영향을 저감시키기 위한 정화 처리 기술 개발을 위해서 rhamnolipid를 사용한 세척 처리기술의 적용 가능성을 시험 평가하였다.

3.2. Rhamnolipid에 의한 시료의 중금속 용출 특성

Rhamnolipid의 농도를 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%로 달리 하여 진행하였으며, 경과시간에 따라 우선 처리 대상 물질로 규정한 구리, 아연, 니켈, 카드뮴의 용출 특성을 평가하였다. 각 중금속의 경과시간에 따른 용출 변화를 관찰하기 위하여, 경과시간 5분에서 90분까지의 짧은 시간 동안의 초기 용출 농도 변화 특성과 최대 7일까지 경과시간에 따른 최종 용출 농도 변화 특성을 **Fig. 3 ~ 6**에 나타내었다.

3.2.1. 구리

구리의 경우, **Fig. 3**에서 보는 바와 같이, 경과시간에 비례하여 용출된 구리의 농도가 증가하였다. 특히 경과시간 1 ~ 3일에서 시료로부터 용출된 중금속 농도가 증가하는 경향이 가장 뚜렷하였다(**Fig. 3(b)**). 경과시간 7일에서 구리의 최종 용출 농도는 0.3% rhamnolipid (이하 0.3%)에서 4.65 mg/L, 0.2% rhamnolipid (이하 0.2%)에서 3.46 mg/L, 0.1% rhamnolipid (이하 0.1%)에서 2.15 mg/L, 0.05% rhamnolipid (이하 0.05%)에서 2.14 mg/L로 5분 경과시간 보다 약 6.9 ~ 12.8배 높았으며 rhamnolipid 용액의 농도가 증가할수록 이에 비례하여 더 많은 구리가 용출되는 경향을 보였다(**Fig. 3**).

Table 2. Environmental standards for the remediation of marine sediments at each country.

Heavy metals (mg/kg)	Rep. of Korea		Canada		USA*	
	Level 1	Level 2	TEL	PEL	ERL	ERM
Cu	24	108	18.7	108	34	270
Pb	50	220	30.2	112	46.7	218
Zn	200	410	124	271	150	410
Cd	0.68	4.21	0.7	4.2	1.2	9.6
Cr	80	370	52.3	160	81	370
Ni	23	52	ND	ND	21	52
As	9.0	41.6	7.24	41.6	8.2	70

(TEL : Threshold effects levels, PEL : Probable effects level, ERL : Effects range low, ERM : Effects range median, ND : Not determined)

*NOAA ; National oceanic and atmospheric administration in USA.

Fig. 3. Extraction characteristics of copper depending on the rhamnolipid concentration. (a) short elapsed time (5 min ~ 90 min) ($\pm$ S.D. = 0.226) (b) long elapsed time (2 h ~ 7 d).

Fig. 4. Extraction characteristics of zinc depending on the rhamnolipid concentration. (a) short elapsed time (5 min ~ 90 min) ($\pm$ S.D. = 0.185) (b) long elapsed time (2 h ~ 7 d).

3.2.2. 아연

아연의 초기 용출 농도는 시간에 따른 변화가 크지 않았다(Fig. 4(a)). 경과시간 5분에서 0.3%에 대해 0.91 mg/L, 0.2% 0.73 mg/L, 0.1% 0.24 mg/L, 0.05% 0.24 mg/L로 나타났으며, 경과시간 7일에서는 각 농도에 따라 0.5 mg/L, 0.4 mg/L, 0.38 mg/L, 0.35 mg/L (Fig. 4(b))으로 초기 용출 농도와 최종 용출 농도 또한 큰 차이가 없었다. 이 결과로부터 아연의 용출에 시간이 미치는 영향은 크지 않은 것으로 판단된다.

아연 또한 각각의 rhamnolipid 농도 범위에서 시험한 결

과, 같은 7일 경과시간 조건에서 아연의 용출 정도는 0.3%, 0.2%, 0.1%, 0.05% 순으로 높게 나타났다(Fig. 4). 대체로 rhamnolipid 용액의 농도가 높을수록 아연의 용출 농도가 높은 경향이 있으나, 그 차이가 0.03 ~ 0.7 mg/L 정도로 현격하지 않았다.

3.2.3. 니켈

니켈의 경우 짧은 경과시간에 대해서는 용출 농도가 높지 않았으며 시간에 따른 변화 또한 크지 않았다(Fig. 5(a)). 특히 0.05% rhamnolipid를 사용한 실험에서, 20분 이하의

Fig. 5. Extraction characteristics of nickel depending on the rhamnolipid concentration. (a) short elapsed time (5 min ~ 90 min) ($\pm$ S.D. = 0.511) (b) long elapsed time (2 h ~ 7 d).

Fig. 6. Extraction characteristics of cadmium depending on the rhamnolipid concentration. (a) short elapsed time (5 min ~ 90 min) ($\pm$ S.D. = 0.792) (b) long elapsed time (2 h ~ 7 d).

경과시간에 대해 용출 농도가 검출한계 이하로 나타났다. 그러나, 7일 경과시간에서 각각의 rhamnolipid 농도에 대하여 용출된 니켈의 농도가 0.3% rhamnolipid 용액에서 6 mg/L, 0.2%에서 4.6 mg/L, 0.1%에서 3.61 mg/L였으며, 5분 경과시간에 비해 약 8.2 ~ 20배가량 높게 나타났다. 짧은 시간에 대해서는 용출 농도 변화가 크지 않았으나, 긴 시간 조건에서는 시간에 따른 상당한 용출 농도 변화를 관찰하였기 때문에(Fig. 5(b)) 니켈 용출에 경과시간이 중요한 영향 인자로 작용하는 것으로 판단된다.

Rhamnolipid 농도를 달리하였을 때(Fig. 5), 마찬가지로 0.3% rhamnolipid 용액에서 가장 높은 용출 농도를 나타냈으며 이어서 0.2%, 0.1%, 0.05% 순이었다. 같은 7일 경과 시간에서 0.05%에 비하여 0.3%에서의 니켈 용출 농도는 약 1.4배 높게 나타나, rhamnolipid 용액의 농도가 높을수록 용출된 니켈의 농도가 높아지는 경향을 보이지만 다른 중금속 항목에 비해 rhamnolipid 농도에 따른 용출 농도 변화의 폭은 상대적으로 크지 않았다.

Fig. 7. Relationship between rhamnolipid concentration and heavy metals extraction of sample at elapsed time, 7 days.

3.2.4. 카드뮴

카드뮴의 경우, 짧은 경과시간에 대한 용출 농도가 다른 중금속 항목에 비해 상대적으로 높게 측정되었으나, Fig. 6에서 보는 것과 같이 경과시간에 따른 카드뮴의 용출 농도 차이는 크지 않았다. 같은 농도 조건(0.3% rhamnolipid)에서, 각각 5분 경과시간일 때 10.47 mg/L (Fig. 6(a)), 7일 경과시간일 때 10.15 mg/L (Fig. 6(b))의 용출 농도를 나타내어 시간에 따른 영향이 매우 작은 것으로 판단된다. 0.05% rhamnolipid 용액의 경우 5분 경과시간에서 1.61 mg/L, 7일 경과시간에서 0.34 mg/L로, 오히려 시간이 지날수록 감소하는 경향을 보이기도 했다.

같은 7일 경과시간 조건에서, 0.05% rhamnolipid에 대하여 0.34 mg/L, 0.1%에서 1.30 mg/L, 0.2%에서 5.14 mg/L, 0.3% 10.15 mg/L로 rhamnolipid 농도에 따른 카드뮴 용출 농도 변화가 뚜렷하였다. 5분 경과시간에서 또한, 0.1%, 0.2%, 0.3% 농도에서 0.05%일 때보다 각각 카드뮴의 용출 농도가 2.1배, 4.8배, 6.5배가량 높게 측정되었다.

3.3. Rhamnolipid를 이용한 시료의 총 중금속 제거율

경과시간 7일에서의 rhamnolipid 농도 0.05%, 0.1%, 0.2%, 0.3%에서 rhamnolipid 농도에 따른 각 중금속의 용출 농도 변화에 대해 평가하였다(Fig. 7). 앞선 연구 결과(3.2), 모든 중금속 항목에서 rhamnolipid 용액의 농도와 경과시간에 따른 중금속 용출 특성을 확인하였다. 경과시간 7일에서, 0.05% rhamnolipid 용액에서 가장 높은 용출 농도를 가지는 항목은 니켈이었으며 구리, 아연, 카드뮴보다 2배, 18배, 12.8배가량 높게 측정되었다. 반면 같은 7일 경과시간 조건에서 rhamnolipid의 농도가 증가할수록 카드

뮴의 용출농도가 높아졌으며, 0.3% rhamnolipid 용액에서 구리, 아연, 니켈보다 각각 2.2배, 11배, 1.7배가량 많이 용출되었다.

본 연구 결과, 모든 중금속 항목에서 가장 높은 제거효율을 나타낸 rhamnolipid 용액 농도는 0.3%였으며, 니켈의 경우 rhamnolipid 용액의 농도에 따른 변화가 크지 않았다. 니켈의 제거율에 경과시간이 가장 중요한 영향 인자로 작용하는 것으로 판단된다. 또한 모든 중금속 항목에서 5분에서 7일까지 경과시간이 증가할수록 용출 농도가 대체로 증가하는 경향을 보였기 때문에, 경과시간이 중금속의 제거율에 영향을 미치는 인자(Factor)임을 확인하였다. 구리와 카드뮴의 경우 rhamnolipid 용액의 농도와 경과시간 모두에 영향을 받으나 rhamnolipid 용액의 농도에 따른 영향이 우세하게 작용하는 것으로 판단된다.

실험 결과 중금속별 초기 용출 특성에서 용출 농도가 경과시간에 따라 증가하는 경향을 보였으나 각 경과시간 별로 변동이 심했으며, 세척과정에서 각 중금속의 제거효율은 여러가지 원인의 영향을 받을 수 있다. 시료는 다양한 중금속이 매우 높은 농도로 복합 오염된 상태로, rhamnolipid를 이용한 세척처리에서 각 중금속이 서로 간의 방해인자로 작용했을 가능성도 배제할 수 없으며, 특히 기존의 rhamnolipid를 이용한 하천 퇴적물 세척 연구에서 고농도의 중금속, 높은 pH, 긴 세척시간 등이 중금속 제거 영향인자로 보고된 바 있다.¹³⁾ 실험 대상 시료의 중금속 화학 종 조성 및 중금속 결합구조, 첨가제의 종류 및 특성, pH 또한 제거효율에 영향을 줄 수 있는 요소이다.¹⁵⁾ 그러므로 본 연구결과는 이와 같은 특성에 따라 용출 특성의 변화 및 제거 효율 차이가 발생한 것으로 해석할 수 있다.⁹⁾ 향후 심해저 광업 잔재물 시료의 중금속 결합상태를 기초로 rhamnolipid에 의한 심해저 광업 잔재물로부터 복합 중금속 오염 정화 처리 기술 최적화 및 상용 공정 개발에 대한 연구가 있어야 할 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 rhamnolipid 농도 조건에서 망간 단괴 시료 내 중금속 항목 중 구리, 아연, 니켈, 카드뮴에 대하여 경과시간에 따른 용출 특성을 평가한 결과로부터 다음과 같은 결론을 도출하였다. 구리의 제거율은 rhamnolipid 용액의 농도와 시간에 비례하여 증가하는 경향이 뚜렷하였으며, 아연의 경우 rhamnolipid 농도에 따른 제거율이 대체로 증가하는 경향을 보였지만 그 폭이 크지 않았다. 니켈의 제거율에는 rhamnolipid 농도보다 경과 시간에 따른 영향이 크게 작용하였다. 이와 반대로 카드뮴의 제거율에는 rhamnolipid 농도에 따른 영향이 크게 작용하였다. 본 연구 결과를 통하여 rhamnolipid를 첨가제(0.3%)로 사용한 세척 처리 시 시료에 함유된 중금속 제거에 효과적임을 확인하였으며, 이 결

과는 향후 실제 정화 처리 기술 개발을 위한 기초 자료로써 활용될 것이다.

상용 정화 기술 개발을 위해서는 중금속 결합 상태에 따른 각 중금속별 용출 한계에 대한 연구가 추가적으로 이루어져야 할 것이며, 다양한 첨가제를 사용한 용출 특성에 대한 평가 역시 요구된다.

Acknowledgement

본 연구는 한국해양과학기술원의 연구비 지원으로 수행되었습니다(과제번호: PE99723). 이에 감사드립니다.

References

1. K. Bostrom, H. Kunzendorf, Marine hard mineral resources, Marine Mineral Exploration, Elsevier oceanography Series 41, H. Kunzendorf (Ed.), Elsevier Science, Amsterdam, New York, pp. 2-55(1986).
2. S. B. Chi, S. Hong, Development of polymetallic nodules in the NE equatorial pacific past, present and future, Ocean Polar Res., 36(4), 367-371(2014).
3. ISBA/23/LTC/CRP.3. (2017) Regulation on exploitation of mineral resources in the area. <https://isa.org.jm/instruments-juridiques/ongoing-development-regulations-exploitation-mineral-resources-area>. Accessed 31 July(2019).
4. M. Lodge, D. Johnson, G. L. Gurun, M. Wengler, P. Weaver, V. Gunn, Seabed mining: international seabed authority environmental management plan for the Clarion-Clipperton Zone. A partnership approach, Mar. Policy, 49, 66-72(2014).
5. E. Ramirez-Llodra, H. C. Trannum, A. Evenset, L. A. Levin, M. Andersson, T. E. Finne, A. Hilario, B. Flem, G. Christensen, M. Schaanning, A. Vanreusel, Submarine and deep-sea mine tailing placements : A review of current practices, environmental issues, natural analogs and knowledge gaps in Norway and internationally, Mar. Pollut. Bull., 97(1-2), 13-35(2015).
6. P. Lee, H. Choi, T. Lee, Recomposition of solidifying agents for the heavy metal contaminated soil using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and FeSO_4 , Environ. Eng. Res., 40(8), 326-333(2018).
7. Kang, W. Shin, S. Hong, Y. Kim, S. Park, Applicability of natural zeolite with different cation exchange capacity as insitu capping materials for adsorbing heavy metals, Environ. Eng. Res., 39(2), 51-58(2017).
8. G. Asadollahfardi, M. Rezaee, Electrokinetic remediation of diesel-contaminated silty sand under continuous and periodic voltage application, Environ. Eng. Res., 24(3), 456-462(2019).
9. B. Dahrazma, C. N. Mulligan, M. Nieh, Effects of additives on the structure of rhamnolipid (biosurfactant): A small-angle neutron scattering (SANS) study, J. Colloid Interface Sci., 319, 590-593(2008).
10. S. Wang, C. N. Mulligan, Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings, Process Biochem., 44(3), 296-301(2009).
11. L. D. Palma, E. Petrucci, B. Pietrangeli, Environmental effects of using chelating agents in polluted sediment remediation, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 94(3), 340-344(2015).
12. C. N. Mulligan, Environmental applications for biosurfactants, Environ. Pollut., 133(2), 183-198(2005).
13. W. Chen, Y. Qu, Z. Xu, F. He, Z. Chen, S. Huang, Y. Li, Heavy metal (Cu, Cd, Pb, Cr) washing from river sediment using biosurfactant rhamnolipid, Environ. Sci. Pollut. Res., 24(19), 16344-16350(2017).
14. X. Mao, R. Jiang, W. Xiao, J. Yu, Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review, J. Hazard Mater., 285, 419-435(2015).
15. G. Liu, H. Zhong, X. Yang, Y. Liu, B. Shao, Z. Liu, Advances in applications of rhamnolipids biosurfactant in environmental remediation: A review, Biotechnol. Bioeng., 115(4), 796-814(2018).