

회분식 반응기에서 조류 *Spirulina* 균체내 중금속 흡착 특성

신태수 · 주소영 · 김재용
충북대학교 환경공학과

Biosorption Characteristics of Heavy Metal by Algae, *Spirulina* in the Batch Reactor

Taek-Soo Shin · So-Young Ju · Jae-Yong Kim
Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

Abstract

In recent years the accumulation of heavy metals in microorganisms, the biosorption, has received much attention because of various environmental application. We have been to research the biosorption characteristics using algae, *Spirulina*, for the removal of heavy metal ions in industrial and polluted waters.

In the adsorption of single heavy metal ions, the adsorption equilibrium was reached within 10min., and optimum pH and reaction temperature were 4.5~5 and 30~35°C, respectively. Under the above conditions, the maximum amounts of Pb, Cu, and Cd adsorbed to the unit weight of *Spirulina* were 107.6mg/g, 78.0mg/g, and 65.6mg/g, and three values were 1.45, 1.56, and 1.26 times higher than those adsorbed to the unit weight of activated carbon under same conditions. The adsorption kinetics of Pb, Cu, and Cd were fitted very well to the Freundlich isotherm and BET isotherm.

Biosorption experiments in single ion solutions and binary ions solutions showed higher removal efficiency in the single ion solutions than in binary ions solutions.

I. 서 론

최근 상수 사용량이 급속히 늘어남에 따라 만성적인 수자원 부족현상을 초래하고 있어 수자원의 효율적인 이용이 요구되고 있으며, 근래에는 많은 가정에서 상수도의 오염을 염려한 나머지 식수로의 사용을 기피하는 현상마저 보이고 있어, 적절한 식수원을 얻기 위하여 지하수의 개발이 활발해질 전망이지만 이러한 지하수도 여러 가지 유기

물과 중금속류로 인하여 그 오염도가 광범위하게 확산되는 추세이다. 특히 공단이나 광산지역에서 배출되는 폐수중의 중금속은 지하수나 하천으로 유입되어 환경농도의 증가를 초래하며, 이러한 중금속은 수생생물과 먹이사슬을 통하여 축적됨으로써 인체에 해를 끼쳐 공해병의 발생을 초래하고 있다.

산업폐수로부터 중금속들을 제거하기 위해 사용되는 중금속의 처리공정으로는 전기화학적 방법, 이온교환법, 용매 추출법, 화학적 산화 및 환원법,

화학침전법, 여과법, 황성탄 흡착법, 증발에 의한 회수법 등 주로 물리화학적 방법으로 처리하고 있다. 그러나, 이러한 방법들은 많은 시설비와 처리비용이 요구되고, 작업조건의 조절이 어려우며, 중금속의 제거가 중금속염이나 화합물의 용해도 범위 이하로는 처리가 불가능하여 중금속의 농도가 희박한 경우에는 적용하기 곤란하다는 단점이 있다.

따라서, 최근에는 중금속 이온의 제거방법으로 생물흡착법을 이용하는 여러 방법과 연구들이 활발히 진행되어 이론적인 체계가 어느정도 확립되어가고 있으며, 특정한 미생물에 의한 어떤 중금속의 흡착은 이온교환수지보다 이온교환능력이 크고 흡착된 중금속 이온을 금속으로 회수할 수 있을 뿐만 아니라 고정화된 미생물을 재생할 수 있는 등 처리비용 면에서도 많은 장점을 가지고 있어 기술개발의 잠재력이 높고 향후 폐수 중의 중금속 처리방법으로 기대되고 있다¹⁾. 그러나 이러한 미생물들은 중금속의 종류마다 적합한 미생물을 찾는 일과 적당한 담체에 고정시켜 흡착제로서 사용하여야 하는 문제, 흡착제를 재생하는 문제와 대상 미생물을 저렴하게 대량 생산하는 문제 등을 가지고 있다.

본 연구에서는 생물학적 처리방법으로 중금속 오염폐수를 효과적으로 처리하기 위하여 양식용 어류의 사료로서 일본에서 대량 생산, 판매되고 있는 남조류의 일종인 *Spirulina*를 이용하여 Pb 및 Cu, Cd의 흡착능과 이들 금속이 서로 동시에 존재할 경우 경쟁흡착에 대한 상호 방해효과 등에 대한 실험을 통하여 중금속의 축적특성을 알아보았다. 또한 일반적으로 많이 사용되고 있는 흡착제인 분말활성탄과의 성능비교를 함으로써 본 실험에 의한 생물학적 처리방법이 보다 효율적인 중금속 흡착제로의 이용가능성이 있는지의 여부에 관해 검토하고자 하였다.

II. 이론적 고찰

1. 생물흡착(Biosorption)

폐수중에 있는 중금속을 처리하기 위한 미생물의 이용은 1948년 Rothstein 등²⁾이 미생물 세포의 어떤 활성기들이 금속과 1:1로 착물을 생성한다고

발표한 이래, 1949년 Ruchhoft³⁾가 활성슬러지를 이용하여 수중의 Pu이 효과적으로 제거되는 것을 관찰하면서 처음으로 정의되었다.

미생물에 의한 중금속의 제거반응은 생물농축(bioaccumulation)과 생물흡착(biosorption)으로 구분되는데, 이 중 생물농축은 살아있는 미생물에 의한 것으로 세포 표면에 의한 단순흡착인 passive biosorption과, 신진대사에 의한 체내축적성인 active bioaccumulation으로 나뉘어진다¹⁾.

생물흡착은 죽은 미생물을 이용하여 미생물의 세포벽이나 세포막과 중금속 이온과의 반응으로 중금속을 제거하는 것으로, 이때 중금속의 농도, 반응 조건, 미생물의 배양 환경 등에 따라 제거율이 달라지게 되며 미생물의 구성물질인 단백질의 형태에 따라 중금속 이온에 대한 선택성과 결합율의 차이를 나타낸다⁴⁾.

미생물이 중금속을 축적하는 반응은 세포내부로 중금속을 흡수하는 과정과 세포의 단백질과 지질, 혹은 세포벽의 peptidoglycan, teichoic acid, 다당류, 단백질 및 지질의 음전하를 띤 phosphoryl, carboxyl 혹은 hydroxyl기 등에 결합하는 과정으로 구분할 수 있으며^{5,6)}, 그 중에서도 carboxyl group, phosphoryl group 및 sulfhydryl group이 중요한 중금속 결합기들인 것으로 알려져 있다^{7,8)}. 이들 반응기의 음전하에 의해 수용액 중의 중금속 양이온들은 세포막 쪽으로 유인되어 양론적으로 반응하게 되고, 이때 세포막의 음전하를 가지고 있는 화학그룹들은 리간드로서 작용하게 된다. 따라서 단백질의 구성 물질에 따라 금속 이온들과 결합시 이온 선택성이 나타나게 된다^{9,10)}.

Carboxyl group은 세균 세포벽의 단백질과 다당류의 일종인 muramic acid 등에 존재하며, sulfhydryl group은 조류의 다당류에 다량 함유되어 있고, phosphoryl group은 세균 세포막의 지질, 핵산의 골격 및 세균의 teichoic acid에 많이 존재하고 있는 것으로 알려지고 있다⁵⁻⁸⁾.

2. 중금속 흡착에 대한 수학적 모델

흡착에 대한 정량적 표현방법중 흡착등온선(adsorption isotherm)으로 흡착상태를 정량화 하는 것은 흡착량과 흡착세기를 유추할 수 있으며

표면적이나 세공크기 분포를 구하는 등 고체표면의 성질을 결정하는 자료로서 활용할 수 있기 때문에 가장 보편적으로 사용된다¹¹⁾.

흡착제의 흡착특성을 알아보는 등온흡착식으로는 Langmuir, BET 그리고 Freundlich 등온흡착식을 사용하였다.

Langmuir 등온흡착식은 평형에서 흡착속도와 탈착속도가 같다는 속도론적 관점에서 속도를 구할 수 있도록 흡착제의 표면에 피흡착물질이 단분자 층을 이루어 흡착이 일어난다는 가정하에 (2-1)식과 같이 표현되며 이를 (2-2)식과 같이 직선화 할 수 있다.

$$q = \frac{a q_{\max} C_e}{1 + a C_e} \quad (2-1)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{a q_{\max}} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (2-2)$$

(2-2)식에 실험값을 대입하여 얻은 직선의 기울기(1/aq_{max})와 종축의 절편(1/q_{max})으로부터 흡착제의 단위 질량당 최대 흡착량인 q_{max}와 중금속과 흡착제 사이의 친화력(affinity)을 나타내는 상수 a를 구할 수 있다.

BET 등온흡착식은 (2-3)식과 같고 (2-4)식과 같이 직선화 시킬 수 있다.

$$q = \frac{q_{\max} b C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (b-1) \cdot \frac{C_e}{C_s}]} \quad (2-3)$$

$$\frac{C_e / C_s}{q (1 - C_e / C_s)} = \frac{(b-1)}{q_{\max} b} \cdot \frac{C_e}{C_s} + \frac{1}{q_{\max} b} \quad (2-4)$$

흡착실험에서 얻은 데이터를 수식화 하는데 가장 보편적으로 사용되는 Freundlich 등온흡착식은 처음에 실험식으로 제안되었으며 (2-5)식으로 표현

된다. 양변에 대수를 취함으로서 (2-6)식과 같이 선형식을 얻고 그 기울기와 절편으로부터 흡착강도를 나타내는 상수인 1/n값과 흡착능과 관계 있는 상수값 K를 결정할 수 있다.

$$q = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2-5)$$

$$\log q = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad (2-6)$$

일반적인 수처리 공정에서는 K값이 커지면 흡착제의 흡착능이 커지며, 1/n값이 0.1~0.5일 때 흡착이 되기 쉽고, 1/n>2일 때는 흡착제의 양을 증가시켜도 피흡착질의 농도가 저하됨에 따라서 흡착량이 두드러지게 저하되므로 효과적이지 않다고 알려져 있다¹²⁾.

III. 실험 방법

1. 시 료

실험에서 흡착제로 사용한 조류는 일본의 DIC (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.)에서 양식 어류의 사료용으로 대량 생산하여 DIC SPIRULINA[®]라는 상품명으로 판매되고 있는 남조류(bluegreen micro-algae)의 한 종류인 *Spirulina Cyanophyceae*이다. 이는 필라멘트의 나선형 구조로 평균입경이 8~10 μm 정도이며 길이는 100 μm 정도의 짙은 초록색 분말로 되어있다. 그 일반적인 조성을 Table 1.에 나타내었다. 실험에서는 중금속 흡착에 관계되는 세포벽이 화학적으로 변형이 되지 않은 것을 그대로 사용하였다.

흡착실험을 위한 중금속 용액은 Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Cd(NO₃)₂ · 4H₂O 1급시약 (Ju -

Table 1. General component of DIC SPIRULINA[®].

(basis : 100g)

1. General Composition		2. Colorants & Minerals	
Crude Protein	55 ~ 70 %	Chlorophyll a	800 ~ 2,000 mg
Crude Fat	6 ~ 9 %	Total Carotenoid	250 ~ 400 mg
Carbohydrate	15 ~ 20 %	Phycocyanin	3,500 ~ 7,000 mg
Crude Ash	6 ~ 8 %	Calcium	100 ~ 400 mg
Crude Fiber	2 ~ 4 %	Iron	50 ~ 100 mg
Moisture	5 ~ 8 %	Phosphorus	1,500 ~ 2,000 mg

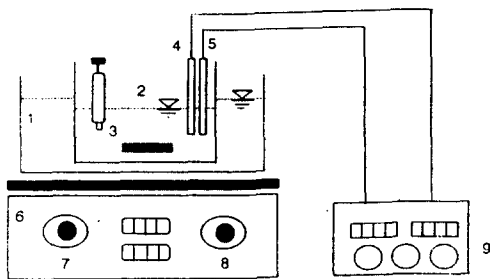
nsei Chemical CO., Ltd. ep.)을 사용하여 Pb, Cu, Cd 이온의 농도가 각각 1000mg/L인 용액을 만들고, 이를 모액으로 희석하여 사용하였다. 또한 0.1N과 1N의 HCl과 NaOH 용액을 사용하여 pH를 조절 하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 회분식 반응기를 Fig. 1.에 나타내었다. 가열판이 달린 자석식 교반기 위에 온도조절을 위한 수조를 놓고 수조안에 반응기를 장착하였다. 반응기 크기는 115W×115W×210H mm로 투명 아크릴로 제작하였으며, 반응하는 중금속 용액의 양은 1.0L로 하였다. 반응기 내에는 pH meter와 온도계를 장치하여 초기 pH와 온도 및 그 변화를 수시로 측정하였다. 반응은 자석교반기를 이용하여 150rpm의 일정한 속도로 교반하면서 진행시켰으며, 일정한 시간 간격으로 흡착제를 포함하여 10mL씩을 채취하였다.

채취한 용액은 GF/C 여과지(일본 TOYO사)로 여과하여 AA (PERKIN-ELMER 3100)로 중금속 농도를 측정하였으며, 다음 (3-1)식으로 흡착제의 단위 무게(g)당 흡착된 중금속의 양(mg)을 계산하였다.

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad (3-1)$$



- 1. Water Bath
- 2. Reactor
- 3. Sampling Point
- 4. pH meter
- 5. Thermometer
- 6. Stirrer & Heater
- 7. Speed Controller
- 8. Temperature Controller
- 9. Detector

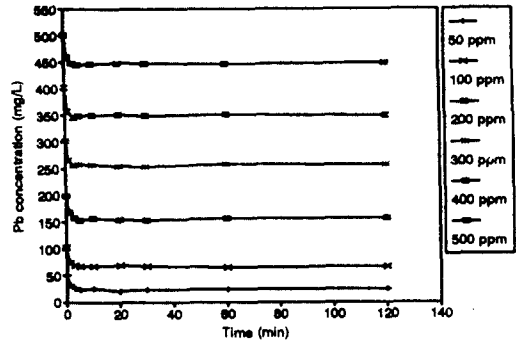
Fig. 1. Batch reactor for heavy metal adsorption.

IV. 결과 및 고찰

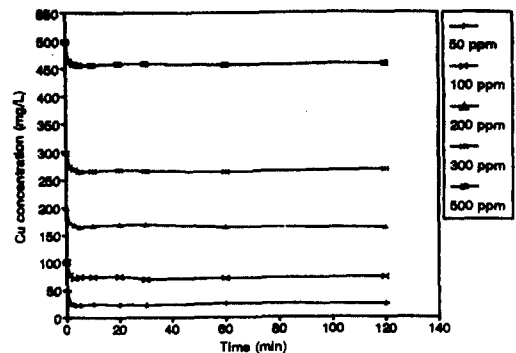
1. 단일 중금속 성분의 흡착

중금속 흡착제로 사용된 *Spirulina*의 흡착능과 흡착반응기구를 알아보기 위하여 각각의 단일 중금속용액에 대한 농도별 등온흡착곡선과 pH의 영향, 흡착제의 양에 따른 처리 효율 등을 살펴보고 동일한 조건에서 분말활성탄과 흡착능 비교 실험을 하여 얻은 결과는 다음과 같다.

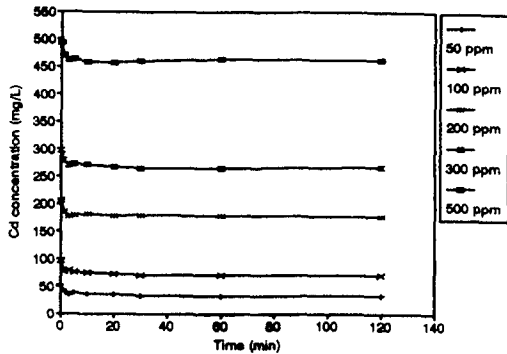
Fig. 2.는 반응온도 20℃, pH 4.5, *Spirulina*의 양 0.5g/L에서 Pb, Cu, Cd 각각의 농도를 50~500mg/L까지 변화시켜 가면서 반응시간에 따른 평형농도를 측정한 등온흡착곡선으로, 흡착은 세 중금속 모두 10min 이전에 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이와같은 빠른 흡착속도는 *Spirulina*



(a) Pb



(b) Cu

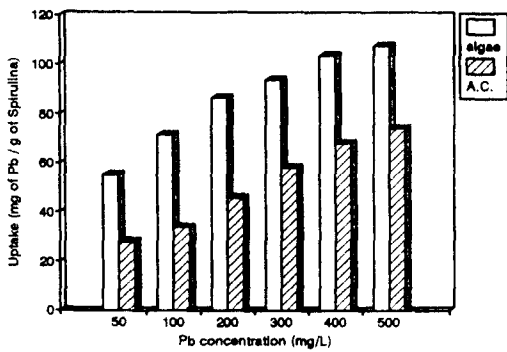


(c) Cd

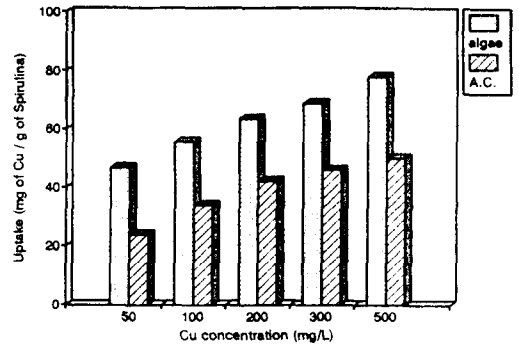
Fig. 2. The concentration profiles for adsorption by *Spirulina* in the various heavy meta concentration solutions.

를 중금속 흡착제로 실용화 하기 위하여 매우 유리할 것으로 기대되었다.

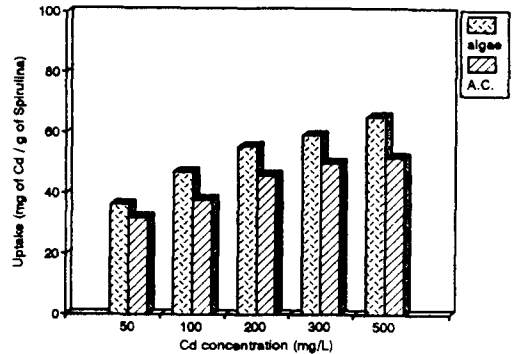
Fig. 3.에는 각각의 중금속 농도에 따른 흡착량을 나타내었으며, 또한 활성탄과 비교 실험을 한 결과도 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 중금속 농도가 증가함에 따라 *Spirulina*의 단위 무게당 흡착된 중금속의 양도 점차 증가함을 볼 수 있으며, 고농도로 갈수록 *Spirulina*의 각 중금속에 대한 최대 흡착량에 가까워 짐에 따라 그 증가폭은 점차 감소함을 알 수 있다. 또한 *Spirulina*의 흡착량은 각 중금속의 농도와 무관하게 활성탄보다 우수한 것으로 나타남으로써 상업적으로 충분한 이용가치가 있을 것으로 생각되었다.



(a) Pb



(b) Cu



(c) Cd

Fig. 3. The uptake capacity of heavy metal by *Spirulina* and activated carbon in various concentration solutions.

이때, 세가지 중금속 용액 각각에 대한 *Spirulina*의 흡착능을 비교해 보면 *Spirulina* 단위 g당 흡착된 중금속 양(mg)이 Pb, Cu, Cd의 경우 각각 107.6mg/g, 78.0mg/g, 65.6mg/g정도로 Pb>Cu>Cd의 순으로 흡착이 잘 되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 농도가 200mg/L인 각각의 중금속 용액 1L당 *Spirulina*의 양을 0.3에서 2g까지 증가시킬 때 시간에 따른 처음농도(C_1)에 대한 평형농도(C_e)의 비를 나타낸 그래프이다. 흡착제의 양을 증가시키수록 중금속 용액의 처리 효율은 좋아져서 흡착제의 양이 2g정도 일때 Pb, Cu, Cd의 경우 각각 약 67.5%, 52.2%, 47.5%의 처리효율을 보이고 있으며, 흡착제의 양에 관계없이 대략 5~10min 이내에 흡착평형에 도달함을 알 수 있었다.

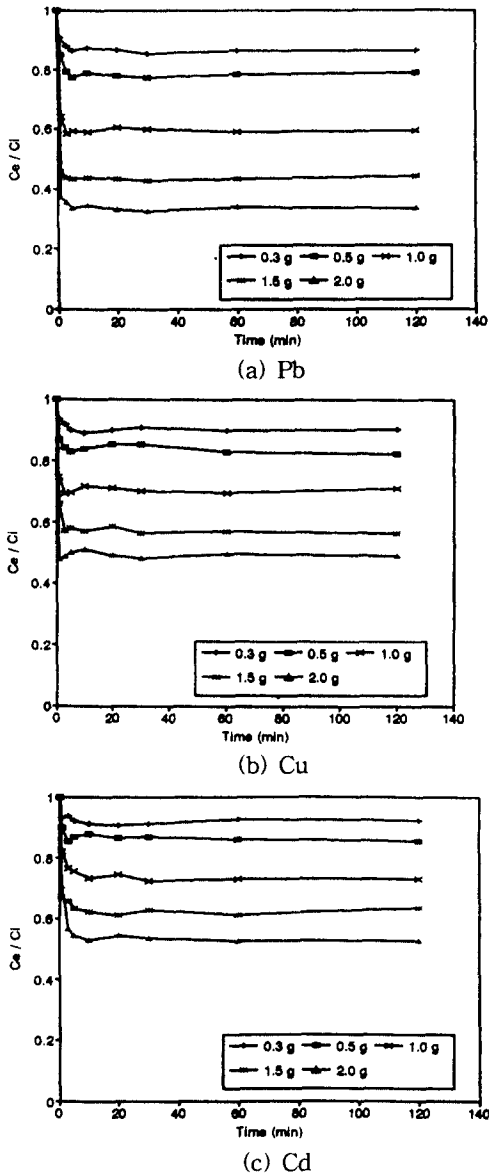


Fig. 4. The kinetics of heavy metal biosorption depend on *Spirulina* dosage.

Fig. 5는 흡착제의 양이 증가함에 따라 흡착제의 단위 g당 흡착된 중금속의 양으로, 흡착제로 사용한 *Spirulina*의 양이 증가함에 따라 흡착제에 흡착된 중금속의 총량은 증가되었으나, 흡착제의 단위 g당 흡착된 중금속의 양은 감소하는 양상을 보여, 흡착제 양에 비례하여 흡착량이 증가되지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Horikoshi 등¹³⁾이

*Actinomyces levaris*와 *Streptomyces viridochromogenes*를 이용하여 균체량에 따른 U 축적량을 조사한 결과와 유사한 결과임을 알 수 있었다.

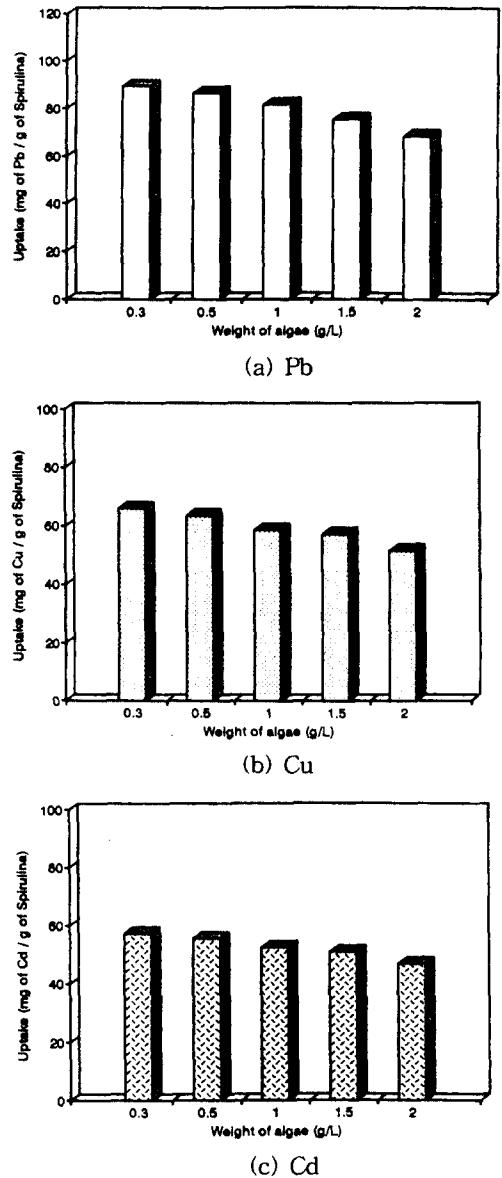


Fig. 5. Adsorption capacity of heavy metal depend on the *Spirulina* weight

Fig. 6은 용액의 pH에 따른 중금속들의 흡착량의 변화를 실험한 결과이다. 중금속의 농도가 200mg/L일 때, 중금속 용액의 pH가 높아짐에 따

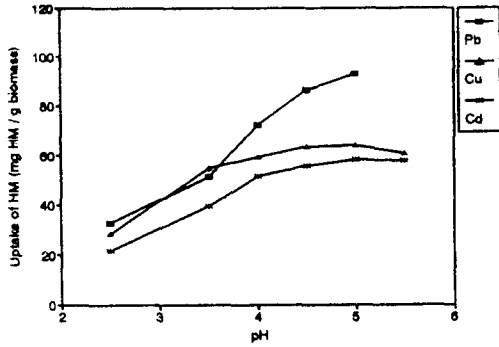


Fig. 6. The adsorption capacity of heavy metal depend on pH by Spirulina in single ion solution.

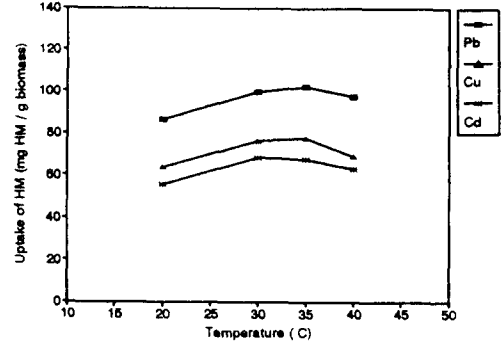


Fig. 7. The adsorption capacity of heavy metal depend on temperature by Spirulina in single ion solution.

라 단위 *Spirulina* g당 흡착된 중금속의 양도 점차 증가하여 pH 4.5나 5에서 최적 조건을 나타내었다. 특히 Cu나 Cd에 비해 Pb의 흡착능은 pH 변화에 더 민감하게 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 Doyle 등¹⁴⁾이 주장한 바와 같이 중금속 흡착제로 사용되는 미생물의 주요한 중금속 흡착위치인 세포표면에 존재하는 기능기들 pH의 변화에 의해 양전하 전위가 변하기 때문이거나, 수소이온과 금속이온이 같은 결합 부위에 대한 경쟁적인 흡착 관계를 가지기 때문에 중금속 흡착이 방해 받는 것으로 생각되었다.

Fig. 7.은 *Spirulina*의 흡착능에 미치는 반응온도의 영향을 보고자 중금속 용액의 온도를 20, 30, 35, 40°C로 변화시켜 가면서 *Spirulina*의 중금속의 흡착능을 나타낸 그래프이다. 이때의 중금속 농도는 200mg/L이었고 pH는 4.5이었다.

반응용액의 온도가 점차 증가함에 따라 흡착능도 점차 증가하는 경향을 보여 30이나 35°C에서 최적 조건을 나타냈으며 그 이후에는 다시 흡착능

이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 온도의 증가는 중금속 이온의 분자확산을 촉진시켜 결합을 활발하게 하며, 온도가 미생물의 활성에 영향을 주는 인자로 미생물 플록 표면의 기능기들 형성에 영향을 미치기 때문인 것으로 추측할 수 있었다.

이상의 실험결과를 세가지 등온흡착식에 적용하여, 각 등온흡착식의 여러 상수값들을 구하여 Table 2.에 나타내었으며, 특히 각각의 등온흡착식에 적용하여 구한 회귀직선을 Fig. 8~10에 각각 나타내었다. 단일 중금속 용액에 대한 흡착현상은 Freundlich 등온흡착식과 BET 등온흡착식에 의해 잘 해석되었으며, Freundlich 등온흡착식에서 구한 k값, 즉 흡착능은 Pb>Cu>Cd의 순으로 높게 나타났고, 1/n값은 Pb, Cu, Cd의 모든 경우에 있어서 0.1 이상 0.5 이하로 유효한 흡착능을 가지고 있음을 알 수 있었다.

또한 BET 등온흡착식에서 구한 흡착제 단위 g당 중금속의 최대 흡착량 q_{max} 를 비교하여도 역시 Pb > Cu > Cd의 순으로 흡착이 잘 되는 것으로 나타났다.

Table 2. Isotherm parameters for Pb, Cu and Cd adsorption by Spirulina.

Type of heavy metal	Freundlich			Langmuir			BET		
	R Sq.	K	1/n	R Sq.	a	q_{max}	R Sq.	b	q_{max}
Pb	0.9921	26.89	0.2292	0.8868	0.0487	98.78	0.9950	594.7	113.7
Cu	0.9012	25.24	0.1783	0.8003	0.0786	68.97	0.9903	267.7	79.18
Cd	0.9633	17.20	0.2235	0.9391	0.0377	63.77	0.9973	260.4	66.76

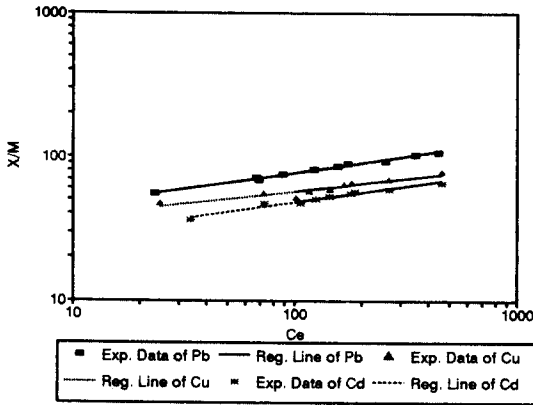


Fig. 8. Freundlich isotherms of heavy metals.

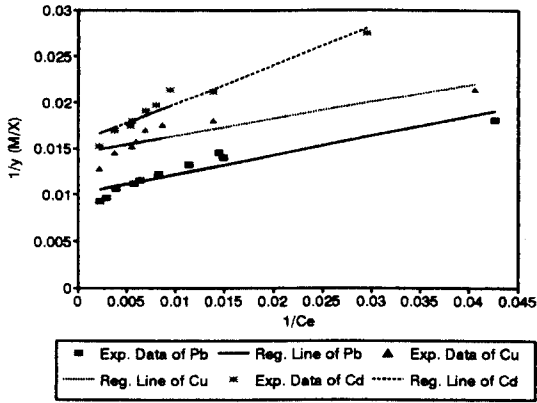


Fig. 9. Langmuir isotherms of heavy metals.

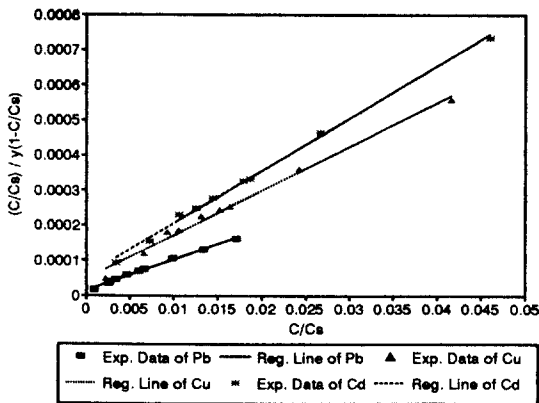
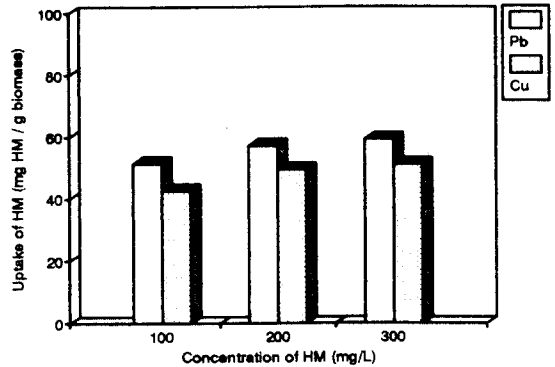


Fig. 10. BET isotherms of heavy metals.

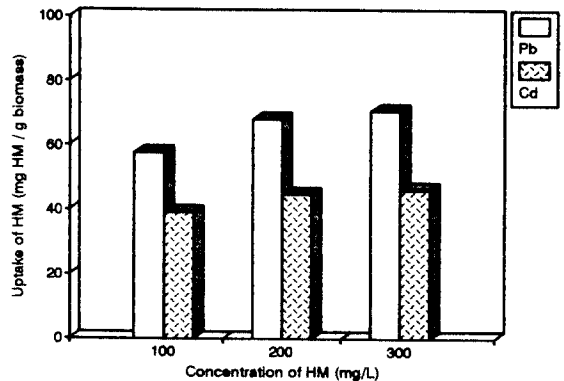
2. 이성분 중금속 용액에서의 흡착 특성

Fig. 11~12는 두 종류의 중금속 Pb와 Cu, Pb와 Cd, Cu와 Cd이 같은 농도로 혼합되어 있을 때 *Spirulina*에 대한 중금속간의 경쟁흡착과 결합세기 등 흡착특성을 실험한 결과들이다.

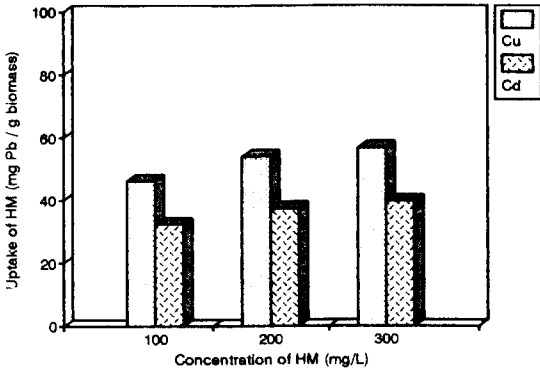
Fig. 11.은 두종류의 중금속이 같은 농도로 존재하는 혼합용액에서 농도에 따른 흡착능을 나타낸 그래프로서 이 때의 *Spirulina* 양은 0.5g/L이었고, pH 4.5, 반응온도 20°C였다. 각각의 중금속 농도가 증가함에 따라 역시 흡착량도 증가하는 경향을 보였다. 이때에는 단위 흡착제 g당 흡착된 중금속의 전체 흡착량, 즉 두 중금속 각각의 흡착량의 합은 같은 농도의 단일 용액과 비교할 때 훨씬 더 높게 나타났지만, 단일용액의 경우에 비해 각각의 중금속 별로는 흡착량이 감소하여, Pb와 Cu가 각각



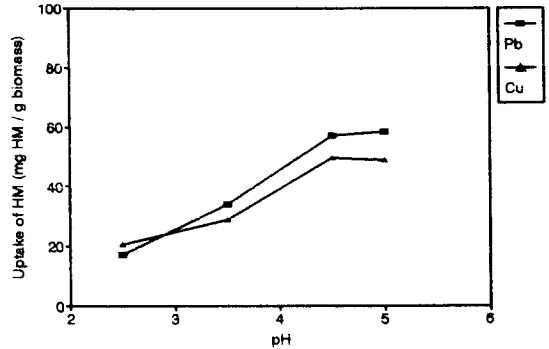
(a) Pb and Cu



(b) Pb and Cd



(c) Cu and Cd



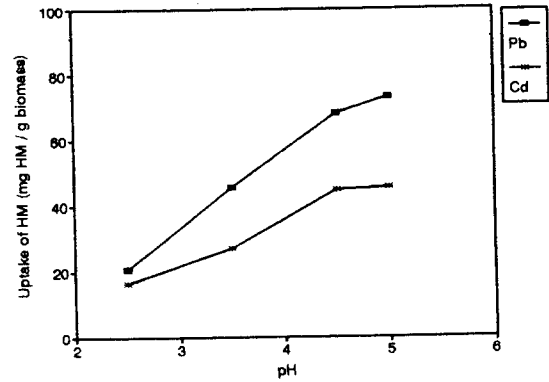
(a) Pb and Cu

Fig. 11. The effects of concentrations on the adsorption capacity of heavy metal binary ion solution.

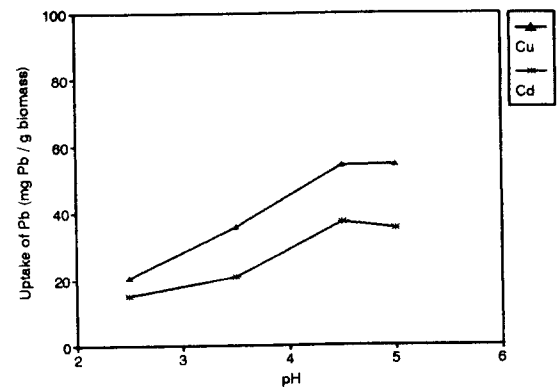
200mg/L로 공존할 경우 단일용액에서의 흡착량보다 Pb는 33.8%, Cu는 22.0%정도 흡착량이 감소하였다. 또한, Pb와 Cu가 같은농도로 존재할 때 Pb의 흡착이 Cu의 흡착에 비해 더 크게 방해받는 것으로 나타났으나, 흡착량은 Pb가 여전히 Cu에 비해 높게 나타났다. Pb와 Cd가 각각 200mg/L일 경우에는 단일용액의 경우에 비해 Pb는 약 21.1%정도, Cd는 19.4% 정도 흡착량이 감소하였으며, Cu와 Cd가 각각 200mg/L로 존재할 경우에도 Cu는 약 15.1%정도, Cd는 33.1% 정도 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다.

따라서, 두가지 중금속이 같은 농도로 존재할 경우에는 각각의 단일 중금속 용액의 경우보다 흡착량은 감소하나, 공존하는 중금속의 종류가 무엇이냐에 따라서 흡착량이 감소되는 양상은 서로 달라 각각의 중금속 흡착에 미치는 영향은 공존하는 중금속에 따라 서로 다르다고 할 수 있다. 그러나, 두 성분이 같은 농도로 존재할 때 전체 흡착된 양은 $Pb > Cu > Cd$ 의 순으로 높게 나타나 단일 용액에서와 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 12.는 두 중금속 이온이 같은농도로 존재할 때 pH 변화에 따른 흡착능의 영향을 실험한 것으로 세 경우 모두 단일 중금속의 흡착에서와 마찬가지로 pH가 증가할수록 흡착량도 따라서 증가하여 pH 4.5~5에서 최대값을 나타내고 있음을 알 수 있다.



(b) Pb and Cd



(c) Cu and Cd

Fig. 12. The effects of pHs on the adsorption capacity of heavy metal in binary ion solution.

V. 결 론

조류를 이용하여 중금속 폐수를 처리하기 위해 *Spirulina* 균체에 대한 Pb, Cu, Cd의 단일용액과 두성분이 혼합되어있는 혼합 중금속용액에 대하여 흡착 특성 실험을 한 결과는 다음과 같다.

1. *Spirulina*에 의한 중금속의 흡착능은 농도와 무관하게 전중 모두 활성탄보다 우수하기 때문에 상업적으로 충분한 이용가치가 있다.
2. *Spirulina* 균체의 등온흡착곡선에서 평형에 도달하는 시간은 반응시간 10min 이내로 매우 빠르게 일어났다.
3. 중금속 농도에 따른 흡착경향은 농도가 증가함에 따라서 흡착량은 증가하였으나 그 증가폭은 점차 감소하였다. *Spirulina*에 의한 흡착량은 농도가 500mg/L, pH 4.5인 조건에서 Pb는 107.6mg, Cu는 78.0mg, Cd는 65.6mg 정도로, Pb>Cu>Cd의 순으로 흡착이 잘 되는 것으로 나타났으며, 활성탄보다 Pb는 1.45배, Cu는 1.56배, Cd는 1.26배 정도 흡착량이 더 많은 것으로 나타났다.
4. 용액의 pH에 따른 중금속 흡착은 pH를 2.5에서 5.5까지 변화시켰을 때 단일 중금속과 혼합 중금속의 경우 모두 pH가 증가함에 따라 흡착량도 증가하는 경향을 나타내어 pH 4.5~5에서 최적 조건을 나타내었다.
5. 온도에 따른 중금속의 흡착량은 반응온도가 증가함에 따라 흡착량도 증가하여 30~35℃에서 최대의 흡착량을 보였으나, 그 이상의 온도에서는 흡착량이 다시 감소하였다.
6. *Spirulina*에 의한 단일 중금속의 흡착현상은 Freundlich 등온흡착식과 BET 등온흡착식에 의해서 잘 해석 되었으며, Freundlich 등온흡착식에 의해서 구한 1/n값은 0.18~0.23 정도로 *Spirulina*가 고농도의 중금속용액에 대하여 유효한 흡착능력을 가지는 것으로 나타났다. 또한 BET 등온흡착식에 적용시켜 구한 흡착제 단위 질량당 중금속의 최대 흡착량 q_{max} 는 Pb가 113.7mg/g, Cu는 79.18mg/g, Cd는 66.76 mg/g으로 나타났다.

7. *Spirulina*에 의한 Pb와 Cu, Pb와 Cd, Cu와 Cd의 이성분계 혼합 중금속용액에서의 흡착은 단일 중금속 용액의 경우보다 각각 중금속에 대한 흡착능의 감소현상이 나타났으며, 공존하는 중금속의 종류에 따라서 각각의 중금속 흡착에 미치는 영향이 달랐다.

본 연구결과 남조류인 *Spirulina*는 고농도의 중금속 흡착처리에 기존의 활성탄보다 매우 우수한 흡착능을 가지는 것을 알 수 있었으며, 앞으로 고정화 기술과 흡착제 재생에 대한 연구가 선행되어 진다면 좋은 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

Nomenclature

- a : constant for Langmuir isotherm
- b : constant for BET isotherm
- C_e : equilibrium concentration of heavy metal (mg/L)
- C_i : initial heavy metal concentration (mg/L)
- C_s : saturated concentration of heavy metal (mg/L)
- HM : heavy metals
- K, n : constant for Freundlich isotherm
- M : weight of dry algae (g)
- q : amount of adsorbed heavy metals (mg of heavy metals / g of dry algae)
- q_{max} : maximum amounts of adsorbed heavy metals (mg of heavy metals / g of adsorbent)
- R Sq: a coefficient of correlation in regression line
- V : volume of heavy metal - bearing solution (L)

참 고 문 헌

1. Volesky, B. : Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Inc., 1990.
2. Rothstein, A., Frenkel, A., and Larrabee, C. : The relation of the cell surface to

- metabolism, III. Certain characteristics of the uranium complex with cell surface groups of yeast, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 32, 261, 1948.
3. Rochhoft, C. C. : The possibilities of disposal of radioactive wastes by biological treatment methods, *Sewage Works J.*, 21, 877-887, 1949.
 4. Crist, R. H., Oberholser, K., Shank, N., and Nguyen, M. : Nature of Bonding between Metallic Ions and Algal Cell Walls, *Environ. Sci. Technol.*, 15(10), 1212-1217, 1981.
 5. Sonnenfeld, E. M., T. J. Beveridge, A. L. Koch, and R. J. Doyle : Asymmetric distribution of charge on the cell wall of *Bacillus subtilis*, *J. Bacteriol.*, 163(3), 1167-1171, 1985.
 6. Muraleedharan, T. R. and C. Venkobachar : Mechanism of biosorption of copper(II) by *Gonoderma iucidum*, *Biotechnol. Bioeng.*, 35, 320-325, 1990.
 7. Kuyucak, N. and B. Volesky : Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnol. Lett.*, 10(2), 137-142, 1988.
 8. Tobin, J. M., D. G. Copper and R. G. Neufeld : Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass, *Enzyme. Microbiol. Technol.*, 12, 591-595, 1990.
 9. Passow, H., Rothstein, A., and Clarkson, T. W. : *Pharmacol. Rev.*, 13, 185, 1961.
 10. Anderson, D. M., Guillard, R. R. L., Morel F. M. M., and Rueter, J. G. : *J. Phycol.*, 15, 135, 1978.
 11. 전학제 : 촉매개론, 한림원, 1995.
 12. 北川陸夫 : 활성탄 수처리 기술과 관리, 신광문화사, 1995.
 13. Horikoshi, T., A. Nakajima and T. Sakaguchi : Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. X I X. Accumulation of uranium by microorganisms, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 12, 90-96, 1981.
 14. Doyle, R. J., T. H. Matthews, and U. N. Streips : Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall, *J. Bacteriol.*, 143(1), 471-480, 1980.