

## 갈색해조류에 의한 카드뮴의 흡착 및 탈착 특성

이 학 성  
울산대학교 화학공학부  
(1999년 1월 6일 접수)

### Characteristics of Cadmium Biosorption and Desorption by Brown Marine Algae

Hak-Sung Lee

Dept. of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea  
(Manuscript received 6 January, 1999)

The biosorption and desorption of Cd were carried out using brown marine algae, known as the good biosorbent of heavy metals. The content of alginate bound to light metals could be changed by the physical and the chemical pretreatment of *Sargassum fluitans* biomass. The Cd uptake was independent of the alginate content. In case of protonated biomass, Cd uptake was the lowest because the alginic acid of biomass was dissolved to cadmium solution during the biosorption. The maximum Cd uptake of *Sargassum* biomass was ranged from 79 mg/g to 139 mg/g. In case of raw biomass, the higher the alginate content of biomass, the higher was the Cd uptake. 100% of Cd and light metals sorbed in the biomass were eluted at 0.1N HCl(pH 1.1). However, the elution efficiency in  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution was varied by the concentration, the solid to liquid ratio and the pH of calcium solution. The distribution coefficient between Cd and protons in the desorption solution at pH ranged from 1.6 to 2.9 was observed on the constant stoichiometric coefficient(1.3).

Key words : Cd biosorption, *Sargassum spp.*, alginate, light metals, elutant

#### 1. 서 론

최근 생활수준이 향상되어 감에 따라 상수 사용량이 늘어나고 만성적인 수자원 부족현상이 나타나고 있으므로 지하수 및 지표수의 효율적인 이용이 필요하며, 이러한 수자원에는 유해한 중금속이 포함되어 있는 경우가 있으므로 사용되기 전에 적당한 전처리에 의해서 제거되어야 할 것이다. 특히 공단이나 광산에서 배출되는 중금속은 지하수나 하천으로 유입되어 일차적으로 수중 플랑크톤 또는 조류 등에 의하여 흡착되어 축적되고 이차적으로는 이들을 먹고사는 물고기에 축적되며, 마지막으로 동물이 나 사람의 체내에 축적되는 먹이 연쇄에 의하여 인체에 영향을 미친다.

생물학적 흡착을 이용하여 지표수, 지하수 및 폐수 중에 함유되어 있는 중금속을 제거하거나 회귀금속을 회수하는 방법에 대한 연구가 현재 활발히 진행되어 이론적인 체계가 어느 정도 확립되어 가고 있으며, 기술개발의 잠재력이 높아 향후 폐수 속의 중금속을 제거할 수 있는 유망한 방법으로 기대되고 있다. 여러 가지의 중금속을 제거하는데 이용되고 있는 생물학적 흡착제로는 균류, 박테리아 및 조류 등이 있으며,<sup>1)</sup> 이 중에서 조류에 의한 방법이 가장 경제적이고 효율적인 것으로 알려져 있다.<sup>2,3)</sup> 특

히 갈색해조류는 중금속 흡착능력이 우수한 흡착제로 알려져 있으며,<sup>4,5)</sup> 미역(*Undaria pinnatifida*)<sup>6)</sup>이나 *Ascophyllum nodosum*<sup>7)</sup>에 의한 납의 흡착량은 갈조류 건조무게의 30% 이상까지 축적하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 중금속 흡착 메카니즘은 주로 흡착제에 포함되어 있는 경금속(Ca, Mg, K 및 Na) 및 수소와 중금속의 이온교환에 기인하며, 다당류 및 알긴산염의 구성성분인 카르복실기, sulfonate기 및 이들의 유도체와 결합하는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는 3 종류(*S. fluitans*, *S. filipendula*, *S. vulgare*)의 *Sargassum* 해조류를 사용하여 카드뮴의 흡착 및 탈착특성과 pH 변화 및 탈착제의 종류에 따른 탈착효율을 조사하였으며, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus vesiculosus*, *Chondrus crispus*, *Laminaria japonica*, *Codium taylori* 등의 갈색 해조류의 알긴산염 함량, 카드뮴 흡착량 및 바이오매스와와 친화력상수를 비교하였다. *Sargassum* 갈조류는 카르복실기의 함유량이 비교적 높고, 이러한 카르복실기에 경금속이 결합된 알긴산염을 많이 함유하고 있다.<sup>9)</sup> 또한 *S. fluitans* 갈조류를 여러가지 물리적, 화학적 방법으로 전처리하여 카르복실기의 함량을 측정하고, 카르복실기 함량에 따른 흡착특성과 및 수

소이온농도에 따른 카드뮴 이온의 탈착특성도 조사하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 실험재료는 미국 플로리다 해안에서 채취한 *Sargassum filipendula*, *Sargassum vulgare* 및 *Sargassum fluitans* 갈조류를 해안의 햇빛에서 건조하여 사용하였으며, *S. fluitans* 갈조류의 경우, 다음과 같은 방법으로 물리적, 화학적 전처리를 하였다. 미처리 갈조류에는 모래, 한천 및 엽 등의 불순물이 붙어있고, 수용성 알긴산염이 중금속을 함유하는 용액 속으로 일부 용해되므로 정확한 흡착량을 측정하고 실험원료의 균일성을 유지하기 위하여 다음과 같은 방법으로 전처리를 하였다.

① 증류수로 세척한(DW-washed) *S. fluitans* : 5 g의 미처리 *S. fluitans*를 1 L의 증류수에 넣고 100 rpm의 속도로 1시간 동안 실온에서 진탕하고 여과하는 과정을 5번 반복한 후 60°C에서 24시간 동안 건조하였다. 전처리 과정을 통해서 갈조류의 무게 감량은 약 32% 정도였다. ② Protonated *S. fluitans* : 2 g의 미처리 *S. fluitans*를 0.1N HCl용액 1L에 넣고 100 rpm의 속도로 8시간 동안 실온에서 진탕하고 여과한 후 증류수로 세척하여 60°C에서 24시간 동안 건조하였다. 전처리 과정을 통해서 바이오 매스의 무게 감량은 약 31% 정도였다. ③ Ca-loaded *S. fluitans* : 5 g의 미처리 *S. fluitans*를 0.5M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액 1L에 넣고 100 rpm의 속도로 12시간 동안 실온에서 진탕하고 여과한 후 증류수로 세척하여 60°C에서 24시간 동안 건조하였다. 전처리 과정을 통해서 바이오매스의 무게 감량은 약 25% 정도였다. ④ NaOH-treated *S. fluitans* : 2 g의 미처리 *S. fluitans*를 0.1N NaOH용액 1L에 넣고 100 rpm의 속도로 12시간 동안 실온에서 진탕하고 여과한 후 증류수로 세척하여 60°C에서 24시간 동안 건조하였다. 전처리 과정을 통해서 갈조류의 무게 감량은 약 37% 정도였다. ⑤ Formaldehyde crosslinked(FC) 혹은 Na-loaded *S. fluitans* : Bullock<sup>10)</sup>이 사용한 방법으로 전처리를 하였다. 즉, 1단계(카르복실기의 가교결합)로 5 g의 *S. fluitans*를 36% HCHO(33 mL) 및 1N HCl(67 mL)의 혼합 용액에 넣고 100 rpm의 속도로 4시간 동안 실온에서 진탕하고 여과한 후 증류수로 세척하였다. 2단계로 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액(100 mL)을 사용하여 갈조류 속에 남아 있는 산을 중화하고, 미반응의 알긴산을 추출한 후, 증류수로 세척하여 60°C로 24시간 동안 건조하였다. 전처리 과정을 통해서 갈조류의 무게 감량은 약 39% 정도였다.

### 2.2. 실험방법

금속함유 용액은 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>을 3차 증류수에 용해시켜 원하는 농도로 제조하였다. 흡착실험은 100 mg의 갈조류를 100 mL의 금속용액을 함유한 삼각플라스크(250 mL)에 첨가하여 실온(20°C 내외)에서 24시간 동안 진탕기에서 진탕하면서, 0.1N HNO<sub>3</sub> 혹은 0.1N NaOH 용액을 사용하여 일정한 pH를 유지하였다. 시료용액은 흡착실험 후 멤브레인 여과지(Millipore, 0.18µm)를 사용하여 바이오매

스 및 침전물을 분리하였으며, 여액은 원자흡수분광 광도계(Shimadzu AA 680, Japan)를 이용하여 금속의 평형농도를 측정하였다. 갈조류에 흡착된 금속량은 다음과 같은 식에 의해 계산되었다.

$$q \text{ (mmol/g)} = V \cdot (C_i - C_e) / M \quad (1)$$

여기서,

q : 갈조류 단위 질량당 흡착된 Cd 량(mmol/g)

C<sub>i</sub> : 최초 흡착용액의 Cd 농도(mM),

C<sub>e</sub> : 최종 흡착용액의 Cd 평형농도(mM),

V : 흡착용액의 부피(L),

M : 흡착실험에 사용된 갈조류의 최초 무게(g)

여과된 갈조류는 증류수로 세척하여 60°C에서 24시간 동안 건조하고 칭량한 후, 흡착된 금속의 탈착실험을 수행하였다. 탈착실험은 100 mL의 0.1N HCl 용액(pH 1.1)에서 8시간 동안 진탕하고 여과한 후, 여액을 원자흡수분광 광도계로 탈착된 금속농도를 측정하였으며, 여과된 갈조류는 증류수로 세척하고 건조 및 칭량한 후, 왕수로 완전히 용해시켜 탈착되지 않은 금속여부를 확인하였다. 갈조류에 흡착된 금속량은 탈착실험의 결과로부터 다음 식과 같이 계산되었다. 즉,

$$q \text{ (mmol/g)} = V \cdot C_f / M \quad (2)$$

여기서,

q : 갈조류 단위 질량당 흡착량(mmol/g)

C<sub>f</sub> : 최종 탈착용액의 농도(mM),

V : 탈착용액의 부피(L),

M : 흡착실험에 사용된 바이오매스의 최초 무게(g)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 카드뮴이온의 용액평형과 흡착 관계식의 비교

갈조류에 의한 중금속 흡착량은 흡착용액의 pH에 영향을 많이 받는다. 일반적으로 용액의 pH가 증가하면 수소이온농도가 감소하여 금속 양이온과의 갈조류에 대한 흡착경쟁이 상대적으로 약하므로 금속이온의 흡착량이 증가한다.<sup>11)</sup> 그러나 카드뮴이온을 포함한 일부 중금속은 높은 pH에서 침전물을 형성한다. 어떤 농도에서 pH의 함수로써 카드뮴이온의 용해도에 대한 정보를 얻기 위해서 MINEQL<sup>12)</sup>이라는 화학평형 프로그램을 이용하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이 모델링에 사용된 Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액의 초기 농도는 450mg/L 이었으며, pH 5.0 이하에서는 침전물이 거의 없이 카드뮴이 거의 용해된 상태이었지만, pH 5.0 이상에서는 CdCO<sub>3</sub>의 침전물이 생성되기 시작하여 pH 6.0 이상부터는 거의 모든 카드뮴이온이 CdCO<sub>3</sub>의 침전물로 존재하였으므로 해조류에 의한 정확한 카드뮴 흡착량 예측을 위해서는 pH 5.0 이하에서 흡착실험을 수행해야 할 것으로 판단되었다.

해조류에 의한 카드뮴 흡착량 예측에 사용될 수 있는 3가지 모델식을 이용한 결과와 pH 4.5에서 수행한 흡착실험 결과를 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 흡착실험 결과의 비교를 위해서 사용된 3가지 모델은 다음과 같다.

1) Langmuir sorption 모델<sup>13)</sup>은 최대 카드뮴 흡착량 (q<sub>max</sub>)과 해조류와 카드뮴과의 친화력상수(K)를 계산하기 위하여 사용되었다.

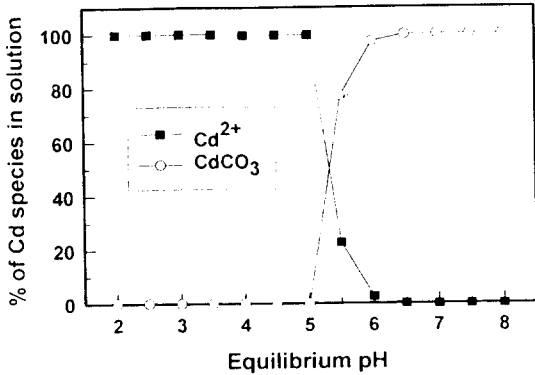


Fig. 1. Solubility of cadmium ion (450 mg/L) in distilled water with respect to pH, calculated by MINEQL<sup>2</sup>, for Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

$$q = q_{max} \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \quad (3)$$

2) Freundlich 모델<sup>14)</sup>은 일반적으로 액상흡착에 잘 들어맞는 실험식으로 알려져 있으며, k와 n은 계의 특성을 나타내는 상수들이다.

$$q = K \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

3) Dubinin-Radushkevich 모델<sup>15)</sup>은 흡착에너지와 흡착온도를 이용한 모델식으로 다음과 같다.

$$\ln q = \ln q_{max} - (BE)^2 \quad (5)$$

여기서, E = RT ln(1+C<sub>e</sub>) 로서 Polanyi potential이고, B는 흡착에너지에 관계되는 상수, R은 기체상수, T는 흡착온도이다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 DW-washed *S. fluitans*를 사용하여 얻어진 실험결과가 Langmuir sorption 모델과 가장 잘 들어맞는 것으로 나타났다. 특히, 해조류에 의한 중금속흡착은 흡착온도에 거의 무관하며, 주로 pH 변화에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.<sup>13)</sup>

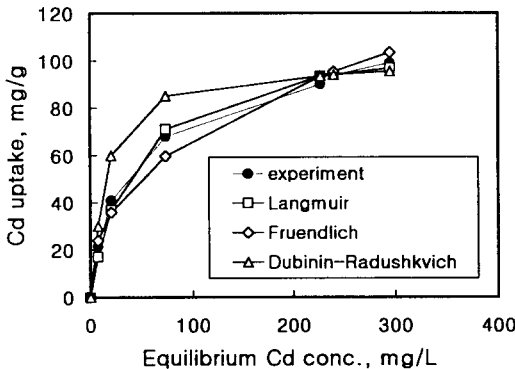


Fig. 2. Comparison of different models for fitting of experimental Cd sorption by DW-washed *S. fluitans* biomass.

3.2. 전처리 방법에 따른 알긴산염 함량과 카드뮴 흡착량 여러 방법으로 전처리된 갈조류로부터 알긴산염의 추

출은 1단계로 0.1N HCl용액에서 진탕시켜 추출이 용이하도록 알긴산으로 전환하고, 2단계로 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액을 사용하여 추출한 후,<sup>17)</sup> 1단계의 0.1N HCl용액과 혼합하여 1% 초산용액으로 추출용액을 중화하였다. 함량분석은 poly (hexamethylene biguanidinium chloride) [PHMBH<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>] 적정 시약과 자외선 분광 광도계(UVS)를 사용하여 Kennedy 및 Bradshaw<sup>18)</sup>의 방법으로 수행하였다.

Table 1에 나타난 전처리된 *S. fluitans*의 알긴산염 함량들을 비교할 경우, 미처리 *S. fluitans*를 증류수로 세척하면 갈조류 조직성분과 불순물 등이 알긴산염과 비슷한 비율로 추출되었으며, 0.1N HCl용액에서 처리한 결과, 조직성분은 추출되었으나 알긴산염은 거의 추출되지 않고 알긴산으로 전환되어 농축된 것으로 나타났다. 0.1N NaOH로 처리한 경우에도 알긴산염은 상대적으로 농축되는 효과를 가져왔으며, 색소 등을 포함하여 바이오매스 성분이 다소 많이 추출되었다. FC *S. fluitans* 경우, 1단계 반응인 포름알데히드와 1N HCl을 사용하여 *S. fluitans*내의 관능기를 가교결합시킬 수 있는 것으로 발표된 바 있지만,<sup>9)</sup> 가교결합은 거의 일어나지 않고, 알긴산염이 알긴산으로 전환되어 2단계인 2% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액에 의해 대부분 추출되었으며, 이 과정에서 Na이온이 수소와 치환되어 흡착되었으나, 총 결합부위(2,325 meq/g)가 다른 바이오매스에 비해 상당히 낮았다.

Table 1. Residual alginate contents, maximum Cd uptakes and affinity constants for seaweed biosorbent at pH4.5

Biomass type	Alginate (%)	q <sub>max</sub> (mmol/g)	K(mM) <sup>-1</sup>
<i>Sargassum filipendula</i>	29	0.70	4.33
<i>Sargassum vulgare</i>	31	0.74	5.10
<i>Sargassum fluitans</i> (raw)	32	0.77	6.2
DW-washed	31	1.01	3.59
Protonated	45	0.85	9.33
Ca-loaded	28	0.87	3.89
Na-loaded(FC)	4	1.24	23.60
NaOH-treated	36	1.06	5.13
<i>Ascophyllum nodosum</i>	29	0.82	3.92
<i>Laminaria japonica</i>	37	1.05	6.12
<i>Fucus vesiculosus</i>	26	0.69	3.72
<i>Codium taylori</i>	8	0.34	2.07
<i>Chondrus crispus</i>	17	0.52	2.25

미처리 *S. filipendula*, *S. vulgare* 및 *S. fluitans* 갈조류에 대한 카드뮴용액의 흡착실험을 수행하여 Fig. 3에 나타내었으며, 단일금속 흡착에 대한 거동은 Langmuir 흡착등온 형태와 매우 유사하므로 실험결과 및 다음 식으로부터 최대 금속흡착량(q<sub>max</sub>)과 Langmuir 상수(K)를 구할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K \cdot q_{max}} \quad (6)$$

여기서 C<sub>e</sub>는 흡착평형농도이며, K는 금속과 흡착제 사이의 친화력(affinity)을 나타내는 상수로서 k<sub>adsorption</sub>/k<sub>desorption</sub>

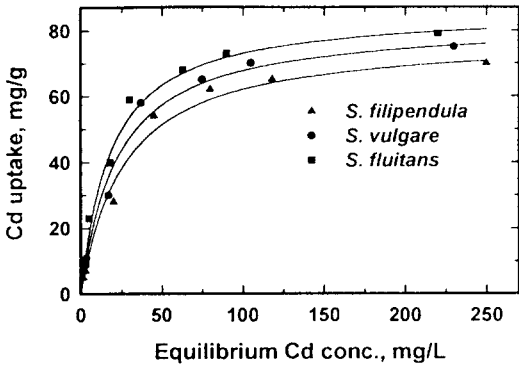


Fig. 3. Cadmium sorption isotherms by raw *Sargassum* biomass at pH 4.5.

으로써 표시된다.

여러 가지 갈조류를 이용한 흡착실험 결과를 식(6)에 의해 계산하여 Table 1에 나타내었으며, 최대 카드뮴 흡착량이 증가할수록 친화력 상수도 증가하는 경향을 알 수 있다. 그러나 전처리한 *S. fluitans* 갈조류의 경우, 알긴산염 함량이 최대 카드뮴 흡착량과는 무관한 것으로 나타났는데, 이것은 금속과의 결합부위가 갈조류에 포함되어 있는 알긴산염기 외에 sulfonate기 및 폴리페놀 그룹도 관여하는 것으로 판단된다. 여러 가지 방법으로 전처리를 하면 미처리 갈조류보다 카드뮴의 흡착량이 증가하는 값을 나타내었는데, 이것은 전처리 과정에서 결합관능기와 관계가 없는 불순물이 상대적으로 많이 추출된 것으로 사료된다. 또한, 전처리를 하지 않은 갈조류의 경우, 알긴산염의 함량이 높은 *A.nodosum* 및 *L. japonica*의 최대 카드뮴 흡착량은 알긴산염의 함량이 낮은 *C. taylori* 및 *C. crispus* 등과 같은 갈색해조류보다도 훨씬 높은 카드뮴 흡착량을 보여주고 있다.

Table 1에 나타난 바와 같이, 전처리된 *S. fluitans*에 대한 pH 4.5에서 카드뮴의 최대 흡착량은 protonated *S. fluitans*가 가장 낮았으며, Na-loaded(FC) *S. fluitans*가 가장 높았다. Protonated *S. fluitans*의 경우, 전처리과정에서 알긴산이 농축되었지만, 이러한 알긴산의 일부는 흡착용액에 쉽게 용해되므로 결합부위의 감소를 초래하였다. 반면에 Na-loaded *S. fluitans*의 경우, 전처리과정에서 용해되기 쉬운 알긴산염이 대부분 용해되었으므로 흡착과정 동안에 갈조류 조직성분의 무게손실이 거의 일어나지 않았다.

### 3.3. 탈착제의 선정 실험

NaOH-treated *S. fluitans*에 의한 카드뮴의 흡착실험을 pH 4.5에서 수행하여 카드뮴의 흡착량이 49.5 mg/g 인 갈조류를 9종류의 탈착제를 선정하여 탈착효율을 조사하였다(Fig. 4). 탈착실험은 2 g/L의 고-액 비율과 0.1 M의 탈착제 농도에서 2시간 동안의 회분식 실험으로 수행하여 최종 용액의 pH와 탈착율을 Fig. 4에 나타내었다. 염산 및 질산과 같은 산용액에 의한 탈착율은 100% 효율을 나타내었지만, 수소이온에 의한 카드뮴이온의 치환반응과정

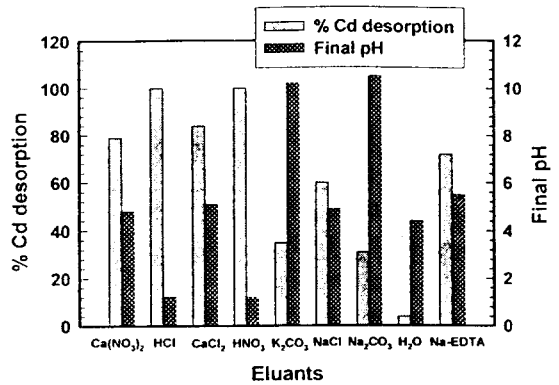


Fig. 4. Effectiveness of Cd desorption from NaOH-treated *S. fluitans* using various elutants in 0.1 mol/L. Determined in batch systems after 2 hours with a solid-to-liquid ratio of 2 g/L. Elution is expressed as a percentage of the initial loading calculated from the original Cd uptake( $q = 49.5$  mg/g).

에서 갈조류의 조직을 손상 및 약화시키는 결과를 초래하여 재흡착 시에는 흡착량이 약 20% 정도 감소되었다. 그러나 CaCl<sub>2</sub> 및 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액에 의한 탈착실험은 초기 탈착용액의 pH를 3.0으로 조정하기 위하여 0.1N HCl 및 HNO<sub>3</sub> 용액을 각각 사용하였으며, 2 g/L의 고-액 비율에서 80% 내외의 탈착율을 나타내었고, 갈조류의 조직이 거의 손상을 받지 않아서 흡착-탈착 실험을 3회 이상 반복하여도 흡착량의 변화가 거의 없었다. 즉, 칼슘이온과 카드뮴이온이 용액의 평형상태에 의해 이온교환이 일어나는 것으로 판단되었다.

Na<sub>2</sub>EDTA 및 NaCl 용액의 경우, 0.1 M의 농도에서는 60-80% 범위의 탈착율을 나타내었지만, 탈착제 농도를 1.0 M로 증가시키면 카드뮴의 탈착율이 90% 이상까지 증가하였으므로 중금속 탈착제로서 고려할 가치가 있었으며, 탈착과정에서 용액의 pH 변화가 거의 일어나지 않았다. 그러나 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액의 경우, 카드뮴의 탈착율이 40% 미만이었으며, 최종 탈착용액의 pH도 10 이상이었다.

한편, HCl, CaCl<sub>2</sub> 및 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액을 사용하여 고-액 비율에 따른 탈착율 변화를 조사하였다(Fig. 5). 0.1N HCl의 경우, 고-액비율이 1 g/L로부터 10 g/L까지 증가하여도 카드뮴의 탈착율은 약 5% 정도 감소하였지만, 1% CaCl<sub>2</sub> 및 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액의 경우에는 카드뮴의 탈착율이 약 45% 및 50% 정도 각각 감소하였다. 그러나 1% CaCl<sub>2</sub> 및 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액은 각각 0.18N 및 0.122N Ca이온농도에 해당되므로 0.1N의 수소이온농도보다 높지만, 카드뮴의 탈착율은 훨씬 낮은 결과를 나타내므로 수소이온은 바이오매스에 대한 친화력(affinity)이 칼슘이온 보다 훨씬 큰 것으로 판단된다. 10 g/L의 고-액 비율에서 탈착용액에서 존재하는 카드뮴과 수소이온의 평형농도는 각각 4.18 meq/L 및 95.8 meq/L 이지만, 1% Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액에서 카드뮴과

칼슘이온의 평형농도는 각각 1.76 meq/L 및 119.4 meq/L 이었다. 또한, 고-액 비율이 증가할수록 탈착용액의 최종 pH가 약간 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 5).

Crist *et al.*<sup>19)</sup>은 중금속의 탈착에 대한 추진력(driving force)은 바이오매스와 결합된 수소와 용액 중에 존재하는 수소이온 사이의 활동도(activity) 차이에 기인된 화학적 포텐셜(potential)이라고 보고하였다. 특히, 수소이온은 분자크기가 작고, 다른 양이온에 비해 용액에서의 이동속도(mobility)가 현저하게 커서 이온교환 활동도가 거의 1을 유지하고 있다. 용액 중에서 수소이온의 농도가 증가하면, 1차적으로 갈조류의 카르복실기와 공유결합을 형성하고, pH가 감소할수록 sulfate 에스테르기와 결합한다고 보고하였다.<sup>20)</sup>

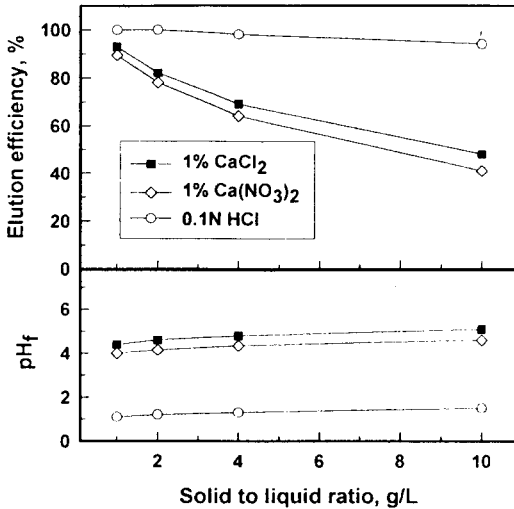
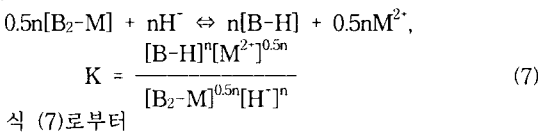


Fig. 5. Effect of solid-to-liquid ratio on cadmium elution efficiency for HCl, CaCl<sub>2</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Cadmium loading for NaOH-treated *S. fluitans* : q = 49.5 mg/g.

3.4. 카드뮴과 수소이온의 이온교환반응

카드뮴과 수소이온의 이온교환 메커니즘을 이해하기 위하여 직경 2.5cm의 칼럼에 카드뮴이 흡착된 갈조류 10g을 충전한 뒤 초기 탈착염산용액의 pH를 3.5로 맞추고 연속적으로 순환시키면서 평형에 도달하면 시료를 채취하고, 염산용액을 단계적으로 소량 첨가하면서 염산용액의 pH 변화에 따른 탈착효율을 조사하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이, 염산용액의 단계적인 첨가로 탈착용액의 pH가 낮아지고 카드뮴의 탈착율은 증가하였다. 카드뮴의 탈착은 용액 중에 존재하는 수소이온과의 이온교환에 기인하며, 평형상태에서 갈조류와 금속과의 친화력에 좌우된다. 이러한 이온교환은 다음과 같은 식에 의해 설명될 수 있다.



$$\log \frac{[B_2-M]^{0.5n}}{[M^{2+}]^{0.5n}} = \log D = npH + pK + n\log[B-H] \quad (8)$$

여기서,  
 [B<sub>2</sub>-M] : 카드뮴과 결합된 갈조류  
 [M<sup>2+</sup>] : 탈착용액 중의 카드뮴 농도  
 [B-H] : 수소이온과 결합된(protonated) 갈조류  
 n : 화학양론 계수 (stoichiometric coefficient)  
 D : 분배계수 (distribution coefficient)

갈조류와 탈착용액 사이에서 카드뮴의 분배계수(D)는 용액의 pH 뿐만 아니라 protonated 갈조류의 결합부위 수(number)에도 영향을 받는다. Fig. 6에 나타난 바와 같이, 화학양론 계수(n)는 pH 1.6-2.9 사이에서 일정한 값(1.3)을 유지하고 있는데, 이 값이 1.0일 경우, 카드뮴과 수소이온의 이상적인 이온교환을 나타내는 값이다. 그런데 본 실험에서는 카드뮴과 수소이온의 분자량 및 분자 크기의 차이가 현저하고, 수소이온에 의해서 갈조류의 구성성분이 손상을 입고 있기 때문에 약간의 차이(0.3)가 나타난 것으로 판단된다. 구리와 칼슘이온의 경우 이 값은 거의 1에 가까운 값(1.08)을 나타내고 있다.<sup>26)</sup>

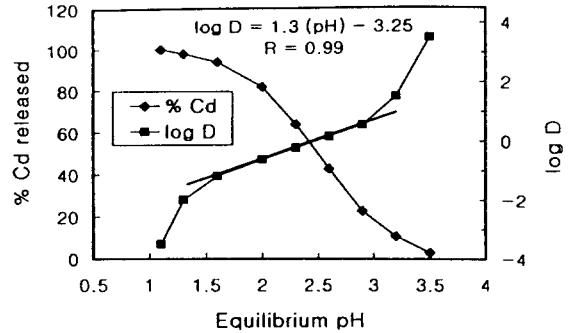


Fig. 6. Influence of pH on cadmium elution from NaOH-treated *S. fluitans* using HCl. Determined in a packed bed column with complete recycling of the elutant and stepwise addition of concentrated HCl. Initial cadmium loading : q = 49.5 mg/g.

4. 결론

중금속 흡착능력이 우수하다고 알려진 갈색 해조류를 이용하여 카드뮴의 흡착 및 탈착실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) *Sargassum* 갈조류의 최대 카드뮴 흡착량은 pH 4.5에서 0.70-1.24 mmol/g의 범위를 나타내었으며, 전처리를 하지 않은 갈조류의 경우, 알긴산염의 함량이 높을수록 카드뮴 흡착량이 높은 경향을 나타내었다.
- 2) 갈조류에 흡착된 카드뮴 및 중금속은 HCl 용액(pH 1.1)에서 100% 탈착되었으며, CaCl<sub>2</sub> 및 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액에서는 용액의 농도, 고-액 비율 및 pH에 따라서 탈착율이 변하였다. 그러나 HCl 용액에 의한 탈착 실험은 갈조류의 흡착 관능기의 일부를 파괴하거나,

추출하는 것으로 판단된다.

- 3) pH 1.6-2.9 사이의 탈착용액에서 카드뮴과 수소는의 분배계수는 일정한 화학양론 계수값(1.3)을 나타내었으며, 수소는에 의해서 갈조류의 구성성분이 손상을 입고 있기 때문에 약간의 차이(0.3)가 나타난 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1) Gadd, G. M., 1988, Accumulation of metals by micro-organisms and algae, In *Biotechnology 6b: Special Microbial Processes*, Rehm, H. J.(Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Germany, 401pp.

2) Kuyucak, N. and B. Volesky, 1990, Biosorption by Algal Biomass, In: *Biosorption of Heavy Metals*, Volesky, B.(Ed.), CRC Press, Inc., Boca Raton, FL 173-198pp.

3) Volesky, B. and Z. R. Holan, 1995, Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress*, 11(3), 235-250.

4) Leusch, A., Z. R. Holan, and B. Volesky, 1995, Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 62, 279-288.

5) Volesky, B., 1994, Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types, *FEMS Microbiology Reviews*, 14, 291-302.

6) Kim, Y. H., Y. J. Yoo, and H. Y. Lee 1995, Characteristics of lead adsorption by *Undaria pinnatifida*, *Biotechnol. Lett.* 17(3), 345-350.

7) Holan, Z. R. and B. Volesky, 1994, Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.* 43(11), 1001-1009.

8) Fourest, E. and B. Volesky, 1996, Contribution of sulphonate groups and alginate to heavy metal biosorption by the dry biomass of *Sargassum fluitans*, *Environ. Sci. Technol.*, 30(1), 277-282.

9) Chong, K. H. and B. Volesky, 1995, Description of two-metal biosorption equilibria by Langmuir-type models, *Biotechnol. Bioeng.* 47(4), 451-460.

10) Bullock, A. L., 1965, DEAE cellulose, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Whistler, R. H.(Ed.), Academic Press, New York, 409-411pp.

11) Holan, Z. R., B. Volesky, and I. Prasetyo, 1993, Biosorption of cadmium by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.* 41(8), 819-825.

12) Schecher W. D., 1991, MINEQL: A chemical equilibrium model for personal computers, users manual version 2.22, Environmental Research Software, Inc., Hallowell, ME.

13) Langmuir, I., 1918, The adsorption of gasses on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.

14) Freundlich, H., 1926, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London.

15) Dubinin, M. M. and L. V. Radushkevich, 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chem. Zentr.*, 1, 875.

16) Kuyucak, N. and B. Volesky, 1989, Accumulation of Cobalt by Marine Alga, *Biotechnol. Bioeng.* 33, 809-814.

17) Percival, E. and R. H. McDowell, 1967, *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*, 1st Ed., Academic Press, London, U.K., 137-143pp.

18) Kennedy, J. F. and I. J. Bradshaw, 1987, The rapid quantitative determination of alginates by poly (hexamethylenebiguanidinium chloride) complexation in industrial liquors extracted from brown seaweed, *Carbohydrate Polymers*, 7, 35-50.

19) Crist, R. H., K. Oberholser, J. McGarrity, D. R. Crist, J. K. Johnson, and J. M. Brittsan, 1992, Interaction of metals and protons with algae, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 496-502.

20) Crist, R. H., J. R. Martin, and D. R. Crist, 1991, Interaction of metals and protons with algae. Equilibrium constants and ionic mechanism for heavy metal removal as sulfides and hydroxides, *Mineral Bioprocessing*, Smith, R. W. and Misra, M. (Eds), The Minerals, Metals and Materials Society, Washington DC, 275-287pp.

21) Weber, J., 1995, Biosorption of heavy metals by different marine algae and regeneration of a biosorbent for multiple reuse, Chem. Eng. thesis, McGill Univ.