

미역 폐기물 및 미역폐기물 유도체에 의한 중금속이온의 생물흡착

박 권 필 · 김 태 회 · 김 영 숙 · 차 왕 석 · 우 명 우
순천대학교 화학공학과, 순천대학교 생물학과, "군산대학교 환경공학과
(2000년 11월 1일 접수)

Biosorption of Heavy-metal Ions by Waste Brown Seaweed and Their Derivatives

Kwon-Pil Park, Tae-Hee Kim, Young-Sook Kim, Wang-Seog Cha and Myung-Woo Wu
Dept. of Chem. Eng., Suncheon University, Suncheon 540-742, Korea
Dept. of Biology, Suncheon University, Suncheon 540-742, Korea
Dept. Environ. Eng., Kunsan University, Kunsan 573-701, Korea
(Manuscript received 1 November 2000)

The biosorption abilities of different parts of waste brown seaweeds and their derivatives to remove heavy metals(Cd, Zn, Pb, Cu, Fe, Ni, Mn) from waste water were evaluated. The two parts of waste brown seaweeds (*Undaria pinnatifida*) were stems and sporophylls, and the brown seaweed derivatives were alginic fibers, active carbon added alginate(AC-alginate) and dealginate. The abilities of the sporophylls to adsorb the heavy metal ions were higher than those of stems, and those of alginates were slightly higher than those of dealginate in single ion solution. With decreasing the size of biosorbents, the velocity and the amount of adsorption increased. The abilities of alginate to remove the heavy metal ions increased in multi-ion solutions by adding active carbon to alginate. The selectivity of these biosorbents(alginate, AC-alginate) to lead ion was highest and to manganese ion was lowest.

Key words : heavy metal ion, biosorption, brown seaweed, alginate, alginic acid active carbon, waste water, adsorption, selectivity

1. 서 론

미역의 채취시기는 2월에서 4월까지 이루어지는데 이때 양식되는 미역의 염채만을 채취하고 뿌리와 성장한 포자엽, 줄기 일부는 그대로 잘려서 바다에 폐기되고 있다. 전 미역 생산량의 40~60%인 14만톤에서 21만톤이 양식장에 버려져 완도나 기장미역에 큰 피해를 입혔던 좁쌀병의 원인이 되었고, 또 일부 미역 폐기물은 조류에 밀리고 바위틈에 쌓여 어류의 회유와 산란장을 차단하기도 하였다. 미역 양식장으로서 기능을 많이 상실한 완도 등지의 미역 생산은 고흥, 장흥 등지의 신규 양식장으로 빠르게 대체되어 그 생산량을 채워나가고 있으나 이들 신규지역의 양식장도 좁쌀병 오염이 시작되고 있어 이들 폐기물의 수거와 양식장의 보존은 시급히 해결해야 할 문제이다. 미역 폐기물을 바다에서 수거하지 않고 바다에 버리는 것은 폐기물을 수거해 와도 육지에서 처리할 방법이 없어 또 다른 환경오염을 만들기 때문이다. 따라서 미역 폐기물을 수거하기 위해서는 미역 폐기물의 활용이 우선되어야 한다.

미역 폐기물은 식품, 사료, 비료 등으로 간단히 이용

할 수 있으나 실용화되지 못하고 있어 다른 방법으로서 부가가치가 더 높은 중금속 이온 흡착제로 활용하는 것을 검토하게 되었다. 최근에 해조류(algae)를 이용한 중금속의 흡착이 많이 연구되고 있는 데¹⁻⁴⁾ 폐수처리에 미역 폐기물을 이용하게 되면 원료비 절감에 의한 경제성 향상이 있으리라 본다. 해조류의 중금속 흡착은 일종의 생물흡착(biosorption, 화학성분이 biopolymer에 흡착)으로 이런 현상은 여러 식물과 동물의 유도체에서도 나타나는 것으로 알려졌다⁵⁾. 특히 해조류에 의한 금속 이온의 흡착은 해조류 세포벽의 주요 구성 성분인 알긴산(alginic acid)이 주로 생물 흡착작용을 하는 것으로 보고되었다⁶⁾. 그러나 해조류에 의한 중금속 이온 흡착은 상용화된 이온교환수지보다 흡착능이 떨어지므로 이들을 침출시키거나⁷⁾ 또는 작용기를 붙여⁸⁾ 중금속 처리능력을 향상시키는 연구들이 진행되고 있다.

본 연구에서는 미역 폐기물의 중금속 흡착에 대한 실험을 수행해 폐수 중의 중금속 처리에 미역 폐기물이 이용될 수 있는 지 검토하고자 하였다. 아연, 납, 카드뮴, 철, 니켈, 구리, 망간 이온들에 대한 미역 폐기물의 각 부

위별(줄기, 포자엽) 흡착 능력과 미역 폐기물에서 추출한 알긴산을 이용한 중금속 흡착을 실험하여, 폐수처리용 미역 폐기물의 처리공정에 필요한 연구를 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 알긴산염 제법

시료는 2~4월에 고흥지역에서 채취한 미역의 포자엽과 줄기부분을 분리해 각각 약 1cm 크기로 사용하였다. 미역 시료를 증류수로 세척하고 60°C에서 24시간 건조 후 무게 변화가 없음을 확인한 후 실험하였다. 시료의 비중은 약 0.9로 물에서 교반이 잘 되므로 폐수처리공정에서 교반문제는 없을 것으로 보인다. 미역줄기와 포자엽에서 알긴산 추출과정은, 먼저 포자엽이 붙은 줄기 5g을 5%염산 수용액 100ml에서 세척한 후 다시 증류수로 세척하고 3% Na₂CO₃ 수용액 10ml에 넣고 정지하거나 초음파(47 kHz)를 가해 sodium alginate가 추출되게 하였다. 여과에 의해 알기네이트 용액과 탈알긴산염(dealginate)을 분리한 후 알기네이트 용액에 에탄올을 가해 부상하는 알기네이트를 회수해, 과산화수소로 탈색하고 세척한 후 60°C에서 건조하였다. 건조된 알기네이트를 일정량의 증류수에 용해시킨 후 미량펌프를 이용해 에탄올에 떨어뜨려 알기네이트 비드(Na-alginate bead)를 제조하였다. 그리고 활성탄 첨가 알기네이트는 알기네이트 수용액에 일정량의 활성탄(Union Carbon, PMDL, 910m²/g, 170mesh)을 혼합한 용액을 에탄올에 떨어뜨려 제조하였다.

2.2. 중금속 이온 흡착 및 분석

알긴산의 순도는 Kennedy 등⁹⁾의 방법을 이용해 측정하였으며 그 방법은 다음과 같다. Sodium alginate 용액에 Vantocil 1B[poly(hexamethylene biguanium chloride) PHMBH, ICI Ltd]가 0.3% 포함된 1%의 sodium acetate 수용액을 가해 반응시키면 침전물(alginate-PHMBH+)이 생성된다. 이 침전물을 여과한 후 100배 희석하고 자외선 흡수분광계(UV, 160A, Shimadzu Co, Japan)로 235nm 파장에서 분석하였다. Fig. 1에 표준검량곡선을 나타내었는데, 이것은 알기네이트 농도에 따라 Vantocil의 흡광도를 나타낸 것으로, 알기네이트 농도가 높을수록 Vantocil 침전물이 많이 생겨 Vantocil의 농도는 감소하게 되므로 알기네이트 농도와 흡광도가 Kennedy 등⁹⁾의 실험과 같이 반비례 관계를 보이고 있다.

중금속 이온 흡착실험은 철은 30mg/l, 나머지 다른 이온은 10mg/l 수용액을 100ml씩 각각 만들어 여기에 미역시료 1g를 투입한 후 교반기(Gallenkamp orbital shaker, Gallenkamp Co, UK)에서 100rpm으로 일정시간 교반해, 미역의 중금속흡착에 의한 수용액 중의 중금속 농도 감소를 측정하는 방법을 사용하였다. 수용액중의 중금속 이온농도는 원자흡수분광계(AA, Z-5000, Hitachi Co, Japan)로 측정하였고 알긴산 추출과정에서 알긴산용액의 점도는 viscometer(DV-II, Brookfield Co, USA)로 측정하였으며, 알기네이트의 흡착 전·후 변화를 분광계(FTIR 8700, Shimadzu Co, Japan)로 분석하였다.

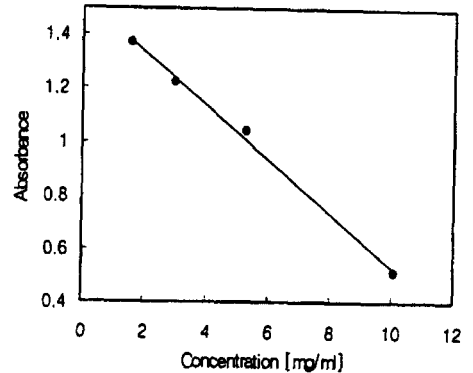


Fig. 1. UV calibration curve constructed by plotting supernatant absorbance against sodium alginate concentration at wave length 230.0nm.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미역 줄기와 포자엽의 중금속 이온 흡착

흡착 실험은 상온(15~25°C)에서 진행되었으며 이 정도의 온도 범위에서는 온도가 흡착에 미치는 영향을 무시할 만해¹⁾ 그 영향을 고려하지 않았고, 아연, 카드뮴, 납, 니켈, 망간, 구리 10mg/l 수용액은 pH가 약 3이었으나 미역의 중금속 흡착 후에는 약 5~6 정도로 약간 증가함을 보였으며 pH증가에 의한 침전물은 발생하지 않았다. 그리고 철 30mg/l 수용액도 pH가 2정도에서 마찬가지로 중금속 흡착실험 후에 약 6 정도로 증가하였으나 pH 증가에 의한 침전물은 발생하지 않음을 확인하였다.

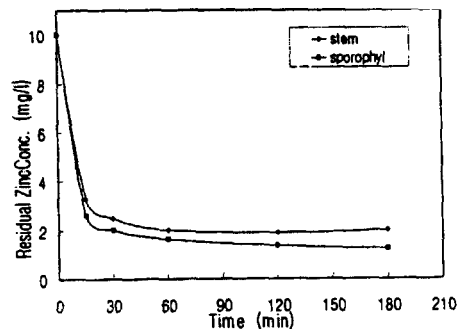


Fig. 2. Removal rate of zinc ion by stems and sporophylls of brown seaweed.

Fig. 2는 용액 중 아연 이온이 미역 폐기물(줄기, 포자엽)에 흡착되어 시간이 지남에 따라 아연 이온 농도가 감소하는 것을 보여주고 있다. 이 그림은 포자엽과 줄기를 분리하여 같은 크기로 시료를 만들어 각각에 대해 실험한 결과로, 포자엽의 아연 이온 흡착 능력이 우수함을 보이고 있다. 이와 같은 실험을 다른 중금속 이온들(Cd, Pb, Fe 등)에 대해서 3회 실험하여 얻은 결과를 Table 1에 정리하였는데 다른 중금속 이온들도 마찬가지로 미역 포자엽에 의해 흡착이 더 잘됨을 보이고 있다.

Table 1. The uptake rate(%) of metal ions from single solution after biosorption for 2 hours (Mean \pm S.E.)

	Cd	Mn	Ni	Cu	Zn	Fe	Pb
Stems	84.40 \pm 1.51	-	-	-	79.87 \pm 2.50	58.40 \pm 0.98	96.31 \pm 1.21
Sporophylls	92.25 \pm 0.57	-	-	-	87.76 \pm 1.72	67.40 \pm 2.71	99.79 \pm 0.03
Alginate	88.90 \pm 0.91	67.38 \pm 1.21	53.61 \pm 0.95	83.75 \pm 1.20	83.68 \pm 1.87	95.30 \pm 0.28	98.97 \pm 0.05
Active-carbon(AC)	87.12 \pm 0.54	0.00 \pm 0.00	99.99 \pm 0.01	99.11 \pm 0.02	99.98 \pm 0.02	50.37 \pm 1.06	27.37 \pm 0.25
AC-Alginate	91.70 \pm 0.32	51.52 \pm 2.54	75.52 \pm 2.51	95.04 \pm 0.24	94.35 \pm 0.58	99.93 \pm 0.04	99.03 \pm 0.19
DOWEX	99.90 \pm 0.07	99.70 \pm 0.03	99.60 \pm 0.05	99.91 \pm 0.04	99.80 \pm 0.02	-	-

이것은 두 부분의 성분 차이(줄기와 포자의 탄수화물 건량 % 각각 38.0, 45.6%)에 의한 것도 있겠지만¹⁰⁾, 줄기와 포자엽 내부의 흡착점까지 도달하는 과정에서 기공물과 기공크기 및 기공모양 차이에 의한 중금속이온 확산의 차이도 영향을 주었을 것이라 생각한다. 실제로 줄기와 포자엽에서 각각 알긴산을 추출하면, 두 부위에서 각각 19.1%, 20.3% 알긴산이 추출돼 알긴산 함유량이 약간 차이를 보였으나, 뒤 실험에 나타난 것처럼 알기네이트와 알긴산을 추출하고 남은 디알기네이트의 중금속 흡착 정도가 비슷해 알긴산 함유량이 큰 영향을 주었을 것이라고는 생각하지 않는다. 그리고 이 그림에서 농도변화가 일정하지 않고 약간 진폭이 있음을 볼 수 있는데, 이것은 줄기와 포자엽을 실험한 시료상태가 각 시료마다 약간 다를 수 있기 때문이다¹¹⁾.

또 Table 1 중에 활성탄과 이온교환수지 그리고 미역 폐기물의 각 중금속 흡착능력을 uptake rate로 비교하였다. 여기서 사용한 활성탄은 유니온 카본의 PMDL (BET 면적 910m²/g, 170mesh)이고 이온교환수지는 DOWEX HCR-W2(Aldrich, USA)로 미역 폐기물과 같은 양을 투입한 후 중금속 흡착 능력을 측정하였다. 알기네이트에 활성탄을 첨가하면 망간을 제외하고 카드뮴, 니켈, 구리, 아연, 철 그리고 납 모두 흡착 성능이 증가하였다. 이온교환 수지는 미역과 알긴산보다 그 흡착 능력이 훨씬 우수함을 보이고 있으나, 이온교환수지는 그 가격이 고가이므로, 저가인 미역폐기물이나 알기네이트를 더 많이 사용하면 같은 효과를 나타내면서 더 경제적인 방법으로 중금속 이온을 처리할 수 있으리라 본다.

3.2. 알긴산염의 중금속 흡착

지금까지 미역에서 알긴산을 추출할 때 제일 어려운 공정은 여과공정으로 알려져 있는데, 이는 알칼리에 의해 알긴산이 추출되어 점도가 높은 액상과 겔상태의 디알기네이트 때문에 여과 속도가 매우 느린 문제점 때문이었다. 이런 문제점을 개선하기 위해 본 연구에서는 알긴산 추출시 초음파 진동을 이용하는 방법을 사용하였다. Fig. 3은 각 추출방법에서 추출시간에 따른 점도와의 관계를 나타낸 그래프로 추출시간이 증가함에 따라 점도가 증가함을 보이고 있다. 정치와 초음파 방법에 의해 추출할 때 실제 공정에 이용할 수 있는 4시간 이후의 결

과를 나타냈다. 교반에 의한 추출 시 교반에 의해 디알기네이트가 분해되어 알긴산 용액중에 섬유 잔사가 많아져 점도 증가가 시간에 따라 급격하게 증가함을 보이고 있다. 그러나 초음파나 정치 추출의 경우는 디알기네이트가 초기 미역의 형태를 그대로 유지하므로 알긴산 수용액에 잔사가 작아 점도 증가 기울기가 완만하며, 비슷한 기울기를 나타내고 있다. 초음파가 정치보다 높은 점도를 나타내는 것은 알긴산 추출이 더 잘되어 알긴산의 농도가 높기 때문이라고 사료된다.

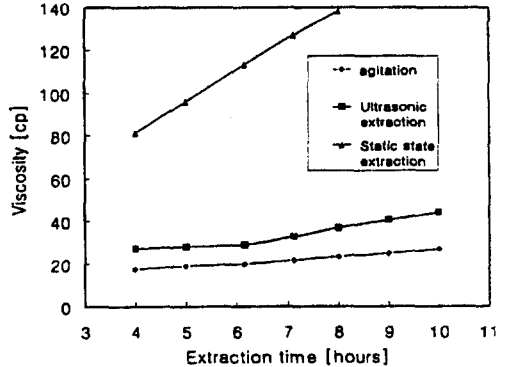


Fig. 3. Variation of viscosity with extraction time.

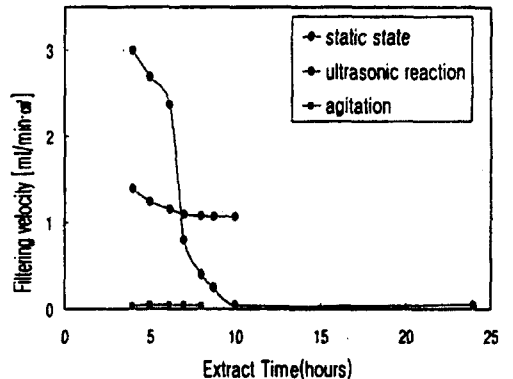


Fig. 4. Variation of filtering velocity with extraction time.

Fig. 4는 추출시간과 여과속도의 관계를 나타낸 것으로 여과속도는 교반시 가장 낮고, 초음파와 정치추출을 비교하면 초기에는 정치방법의 여과효과가 더 좋지만 시간이 경과함에 따라 정치에 의한 여과속도가 급격히 감소해 약 7시간 이후에는 초음파 방법이 여과속도가 더 높다. 교반의 경우 디알기네이트의 수용액 중 잔사에 의해 수용액의 점도에 비해 초기부터 여과속도가 매우 낮음을 볼 수 있다. 이것은 잔사가 여과지의 구멍을 막기 때문에 잔사의 양에 상관없이 어느 정도의 잔사만 있으면 여과 속도가 거의 0에 가깝기 때문이다. 정치방법과 초음파 방법을 비교하면 특이한 현상은 여과속도가 점도에 의해서만 결정되지 않는다는 것이다. 같은 시간에 초

음파에 의한 수용액의 점도가 높음에도 여과속도가 후반에 초음파 방법이 더 높다. 이것은 같은 점도의 용액이라도 초음파에 의한 용액은 알긴산 농도가 높고 정체에 의한 용액은 여과를 방해하는 잔사의 농도가 높기 때문이라고 생각된다.

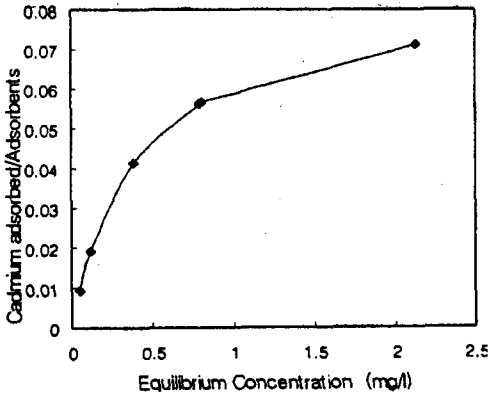


Fig. 5. Langmuir isotherms of cadmium ion on sodium alginate.

Fig. 5 는 알긴산염의 카드뮴이온 흡착 등온곡선을 Langmuir 식에 의해 그린 것이다. Langmuir 식에 잘 맞는 것으로 보아 화학흡착에 의한 것임을 알 수 있고, 아래와 같은 Langmuir 식에서 C_{max} 는 2.52 이고 K_a 는 0.84 로 알기네이트가 중금속이온을 비교적 잘 흡착함을 나타내고 있다. 다른 중금속 이온들도 이와 같이 Langmuir 식에 잘 맞아 화학흡착에 의한 것을 보였다.

$$C = \frac{C_{max} K_a C_e}{1 + K_a C_e}$$

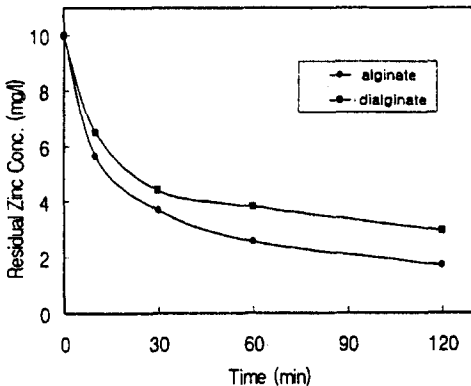


Fig. 6. Removal rate of zinc ion by sodium alginate and dealginat.

Fig. 6은 알긴산을 추출하고 남은 잔류물인 디알기네이트의 흡착 성능을 알기네이트와 비교하기 위한 것이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 디알기네이트의 아연이온

흡착 성능이 약간 낮음을 보이나 디알기네이트도 알기네이트와 비슷한 정도로 중금속을 흡착함을 보이고 있다. 이 결과는 Aderhold등¹¹⁾의 결과와는 일치하지만, 해조류의 중금속이온의 흡착은 알긴산이 생물흡착의 주된 작용을 한다고 한 Kim등⁶⁾의 연구결과와 차이가 있다. 즉 본 연구결과에 의하면 미역 폐기물이 중금속이온을 흡착하는 것은 주로 알긴산에 의해서만 이뤄진다고 할 수 없음을 보인 것이다. 알긴산염 입자의 크기에 따라 이온의 흡착속도를 Fig. 7에 나타냈다. 알긴산염 크기가 작으면 흡착점까지의 중금속이온 이동거리도 짧아지고, 같은 무게를 기준으로 할 때 표면적이 증가해 즉 흡착점이 많아져 Fig. 7처럼 흡착속도도 빠르고 정상상태에 도달했을 때 흡착량도 많음을 보이고 있다.

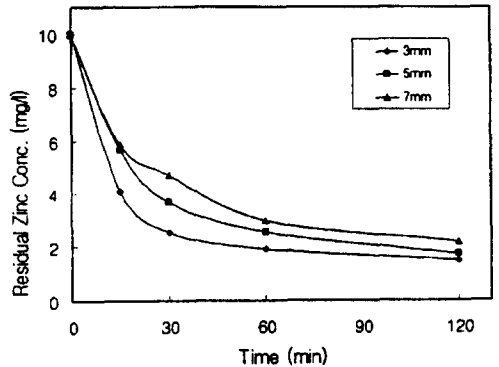


Fig. 7. Comparison of cadmium ion removals by various size alginate beads.

Fig. 8은 여러 중금속 이온(Cd, Mn, Ni, Cu, Zn, Fe, Pb)이 혼합되어 있는 용액중에서 알기네이트와 활성탄 첨가 알기네이트를 각각 넣어, 흡착에 의한 용액중 카드뮴의 농도 변화를 나타낸 것이다. 카드뮴 단독으로 존재할 때와 같이 활성탄 첨가 알기네이트가 흡착에 더 효과적인을 보이고 있다. 모든 중금속에 대해 이와 같이 흡착하여 3시간 후 농도를 측정된 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 알기네이트에 활성탄을 첨가함으로써 상승효과에 의해 중금속흡착성능을 향상시킨 것으로 보인다. 그리고 각 중금속이온의 흡착 선택도(selectivity)가 차이가 있음을 보이고 있다. 활성탄 첨가 알기네이트는 선택도가 $Pb > Cu > Fe > Cd > Zn > Ni > Mn$ 순서이나 알기네이트 선택도는 $Pb > Fe > Cu > Cd > Zn > Ni > Mn$ 으로 Fe이 Cu보다 잘 흡착되었다. 이것은 낮은 농도에서 철을 잘 흡착하지 못하는 활성탄의 영향때문으로 사료된다. 납이온의 흡착전후 알기네이트의 적외선 흡수스펙트럼 분석결과를 Fig. 10에 나타냈다. $1600cm^{-1}$ 부근의 C=O carbonyl group이 납이온의 흡착에 의해 약해지고 $1750cm^{-1}$ 에서 새 피크가 형성되는 등 -COOH기의 작용에 의한 흡착이 주요한 것으로 보인다. 다른 중금속 이온 흡착 후의 적외선 흡수스펙트럼도 납 이온의 것과 비슷하였는데 그 정도차이에 의해 Fig. 9에 나타난 선택도의 차이가 나타난 것으로

사료된다.

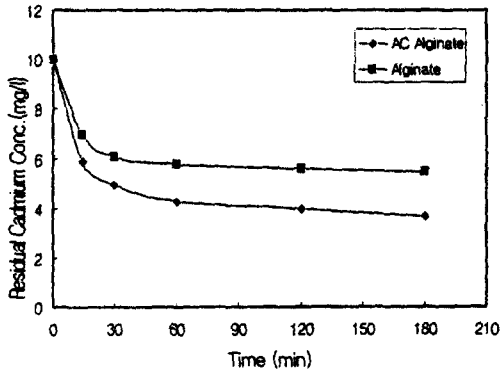


Fig. 8. Comparison of cadmium ion removals by alginate and active carbon added alginate from multi-metal-ion solutions.

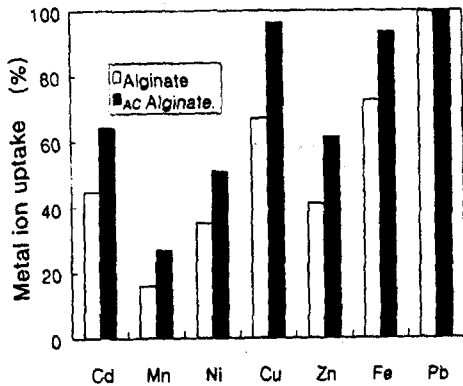


Fig. 9. The uptake of various ions by alginate (white) and active carbon added alginate (black) from multi-metal-ion solutions.

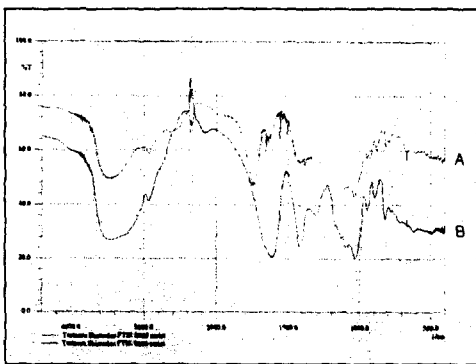


Fig. 10. Infrared spectra of sodium alginate A: after lead adsorption B: before adsorption.

4. 결 론

미역 폐기물로부터 얻은 미역줄기, 포자엽, 알기네이트, 디알기네이트, 활성탄첨가 알기네이트 등의 중금속 (Cd, Zn, Cu, Mg, Fe, Pb, Ni) 이온 흡착실험을 한 결과를 다음과 같이 정리하였다.

미역 폐기물중에서 포자엽 부분이 미역 줄기 부분보다 중금속 이온 흡착 성능이 우수하였으며, 미역 폐기물에서 알긴산을 추출할 때 초음파를 이용하면 효과적이었다. 그리고 디알기네이트의 중금속 이온 흡착 성능이 알기네이트보다 약간 낮았지만 거의 비슷하였고, 알기네이트의 중금속 이온 흡착은 카르복실기에서 화학흡착에 의해 많이 이뤄짐을 보였다.

미역 폐기물에서 추출한 알긴산으로 활성탄 첨가 알기네이트 입자를 제조해 중금속이온 흡착 실험을 한 결과, 전반적으로 활성탄을 첨가함으로써 알기네이트의 중금속 이온 흡착 성능을 향상시킬 수 있음을 보였고, 활성탄 첨가 알기네이트의 중금속이온 흡착 선택도는 다음과 같았다 : Pb>Cu>Fe>Cd>Zn>Ni>Mn

감사의 글

이 논문은 1999년도 순천대학교 공과대학 학술재단 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다

참 고 문 헌

- 1) Alderhold, D., C. J. Williams and R. G. J. Edyvean, 1996, "The Removal of Heavy-Metal Ions by Seaweeds and Their Derivatives", *Biosource Technology*, 58, 1-9.
- 2) Williams, C. J. and R. G. J. Edyvean, 1997, "Ion Exchange in Nickel Biosorption by Seaweed Materials", *Biotechnol. Prog.*, 13, 424.
- 3) Costa, A. C. A., L. M. S. de Mesquita and Tornovsky, 1996, "Batch and Continuous Heavy Metals Biosorption by a Brown Seaweed from a Zinc-Producing Plant", *Minerals Engineering*, 9(8), 811.
- 4) Chu, K. H., M. A. Hashim, S. M. Phang and V. B. Samuel, 1996, "Water Science and Technology Proceedings of the 1996 1st International Specialized Conference on Adsorption in the Water Environment and Treatment Process", Shirahama, Jpn, Nov, 5-8.
- 5) Simmons, P., J. M. Tobin and I. J. Singleton, 1995, "Consideration on the Use of Commercially Available Yeast Biomass for the Treatment of Metal-Containing Effluents", *J. Ind. Microbiol.*, 14, 240.
- 6) Kim, Y. J., Y. J. Yoo and H. Y. Lee, 1995, "Characterization of Lead Adsorption by *Undaria Pinnatifida*", *Biotechnol. Letters*, 17(3), 345-350.
- 7) Matheickal, J. T. and Q. Yu, 1999, "Biosorption of Lead(II) Copper(II) from Aqueous Solutions by Pre-treated Biomass of Australian Marine Algae",

- Bioresource Technology, **69**, 223.
- 8) Kim, Y. H., J. Y. Park, S. H. Kim and Y. J. Yoo, 1997, "Separation of Heavy Metals Using Chemically Modified Biomass", Proceedings of the Asia-Pacific Biochemical Engineering Conference, **2**, 975.
- 9) 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 Polymer, **7**, 35.
- 10) Maeda, M., K. Kuroda, Y. Iriki, M. Chihara, K. Nishizawa and T. Miwa, 1966, "Bot", Tokyo, **79**, 634-643.
- 11) WILSON, M. W. 1993, "Biosorption for the removal of heavy metals from industrial wastewaters", IChemE Symp. No. 132, 185. List of Figures and Captions