

미역 폐기물의 중금속 흡탈착 특성

조주식 · 박일남¹⁾ · 허종수²⁾ · 이영석^{3)*}

순천대학교 환경농업과학부, ¹⁾순천대학교 기술혁신센터, ²⁾경상대학교 농화학과, ³⁾순천대학교 화학공학과
(2004년 4월 20일 접수, 2004년 5월 11일 수리)

Biosorption and Desorption of Heavy Metals using *Undaria sp.*

Ju-Sik Cho, Il-Nam Park¹⁾, Jong-Soo Heo²⁾ and Young-Seak Lee^{3)*} (School of Environmental and Agricultural Science, Suncheon 540-742, Korea, ¹⁾Technology Innovation Center, Suncheon Nat'l Univ., Suncheon 540-742, Korea, ²⁾Dept. of Agricultural Chemistry, Gyeongsang Nat'l Univ., Jinju 660-701, Korea, ³⁾Dept. of Chem. Eng., Suncheon Nat'l Univ., Suncheon 540-742, Korea)

ABSTRACT: The adsorption and desorption of Pb, Cd, Co, Zn, Cr, Ni, and Mo on the waste *Undaria sp.* were studied. Except for Pb, the mono adsorption rate for all heavy metals were lower than that of the heavy metals mixed. However, the adsorption capacity of the heavy metals by 1 g of biosorbent in mixed heavy metals increased. According to FT-IR analysis of the biosorbent after heavy metal biosorption, the replacement of the functional group by the heavy metals ions could be confirmed and the inverted peaks became larger after heavy metals adsorption. The adsorption equilibrium of heavy metals was reached in about 1 hour. The equilibrium parameters were determined based on Langmuir and Freundlich isotherms. The affinity of metals on the biosorbent decreased in the following order: Pb>Cu>Cr>Cd>Co. The desorption rate decreased in the following sequence: NTA>H₂SO₄>HCl>EDTA. The desorption rate of heavy metals by NTA increased with increase in the concentration from 0.1 to 0.3% but the desorption rate became constant beyond 0.3%. Therefore, it represented that desorption rate of heavy metals was suitable under optimized condition (30 °C, pH 2 and 0.3% NTA solution) and was fast with 80% or more the uptake occurring within 10 min of contact time.

Key words: biosorption, desorption, heavy metals, *Undaria sp.*, functional group.

서 론

산업 활동의 결과물로 생태계와 인간의 건강을 해치는 중금속의 배출은 심각한 영향을 환경오염 문제를 야기하고 있다. 폐수 내에 존재하는 중금속의 제거방법으로 침전법, 이온교환법, 증발법 및 막분리법 등이 개발되어 현재 사용되고 있다. 그러나 이들 공정은 전처리 공정이 추가로 필요하거나 화학약품의 사용으로 인한 2차 오염 문제와 비교적 낮은 농도의 중금속 이온의 제거시 효율적이지 못하고 완전처리가 불가능하다고 알려져 있다¹⁾. 따라서 경제적이고 환경친화적이며 효율적인 생물학적 흡착기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 생물학적 흡착법은 바이오흡착제 표면의 음전하로 인하여 중금속에 대한 높은 흡착능력을 보유하고 있고, 중금속의 선택적인 제거가 가능하며, pH에 대한 사용범위가 넓고

상온에서 조작되므로 비용이 절감된다. 또한 2차 오염물을 발생시키지 않고, 기존의 다른 공정보다 중금속 제거 속도가 빠르며, 바이오 흡착제의 활성화에 관계없이 다양한 형태의 흡착 공정에 적용할 수 있다는 장점이 있다^{2,3)}.

중금속 제거가 검토되어진 생물흡착제로는 균류, 박테리아 및 조류 등이 있으며, 갈색조류의 일종인 미역은 비교적 가격이 저렴하고 쉽게 구할 수 있다. 미역은 대부분 염장 미역 및 건제품 등으로 가공되어 수출 및 내수시장에서 소비되고 있으나, 매년 과잉 생산되어 총생산량의 40~60%인 14만 톤에서 21만 톤에 이르는 양이 바다에 폐기되고 있는 실정이다.

따라서 최근에 흡착공정의 경제적 적용을 위해 생물을 흡착제로 이용한 연구가 증가함에 따라 미역을 흡착제로 이용하여 다양한 중금속 흡착에 대해 살펴보고자 하였다. 기존의 방법보다 경제적이고 효과적인 중금속 제거를 위하여 양식장에서 채취 후 해양 투기되는 미역 폐기물을 이용하여 중금속 처리 생물흡착제를 개발하여 중금속처리효율을 조사하고, 중금속처리효율을 증진시키기 위하여 중금속 처리시의 pH, 온

*연락처:

Tel: +82-61-750-3586 Fax:+82-61-750-3580

E-mail: leeys@suncheon.ac.kr

도, 처리시간 등에 따른 처리효율을 관찰하였다. 또한 중금속 처리 생물흡착제의 재사용 및 중금속회수가능성을 조사하기 위하여 최적의 탈착제, 탈착제 농도, 탈착온도, pH, 탈착시간에 대한 영향을 조사하였다.

재료 및 방법

미역흡착제의 제조

전남 완도에서 채취된 미역의 염분의 제거를 위해 증류수로 세척한 뒤 건조시켜 믹서기로 균일하게 분쇄하여 시료로 사용하였다. 비드제조는 앞서 발표된 문헌에 제시된 장치에서 제조하였다⁴⁾. 분쇄된 미역을 2% CaCl₂ 용액 속에 천천히 주입하여 일정한 크기의 비드(0.5~0.7 mm)를 만들어 2시간 경화시킨 후 증류수로 세척하여 사용하였다.

흡착실험

단일 중금속을 함유한 조제폐수 및 복합 중금속을 함유한 조제폐수(Pb+Cu+Cd+Zn+Mn+Cr+Ni+Co)를 합성한 비드형 흡착제와 접촉시켜 중금속 흡착 특성을 조사하였다.

중금속 조제폐수는 중금속 화합물(CdSO₄, Pb(NO₃)₂, ZnSO₄, CuSO₄, CoSO₄, MnSO₄, CrCl₃, NiSO₄)을 이용하여 조제하였고, 중금속 용액은 10,000 mg/L 이온 농도로 맞추어 일정한 농도로 희석하여 사용하였다.

흡착실험은 3 g의 흡착제를 기준으로 사용하였으며, 중금속 농도 100 mg/L 용액에 100 mL를 첨가하여 실온에서 160 rpm으로 24시간동안 교반 후 중금속 흡착량과 용액내의 중금속 잔존량을 비교하였다.

중금속 조제폐수의 흡착평형이 일어나면 중금속 흡착량과 잔류농도로부터 Langmuir 흡착등온식(식 I)와 Freundlich 흡착등온식(식 II)에 적용하여 각각의 파라미터를 계산하였다.

$$q = q_{mbC}/(1+bC) \quad \text{----- (I)}$$

$$q = kC^{1/n} \quad \text{----- (II)}$$

흡착제의 중금속 흡착후의 표면변화와 표면 무기원소 함량 및 조성변화를 Scanning Electron Microscope(JEOL, JSM-T330A) /Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS, JSM-6400, Jeol)로 관찰하였다. 흡착제의 구조 및 중금속 흡착후의 작용기 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR(FIIR 8700, Shimadzu)를 사용하여 분석을 수행하였다.

중금속 탈착

흡착된 중금속을 탈착시키기 위한 탈착제를 하여 중금속을 흡착한 미역흡착제 3 g을 0.1 M 탈착제(HCl, H₂SO₄, NTA(Nitrioltriacetic acid)과 EDTA(Ethylenediamine tetracetic acid)) 100 mL 용액으로 처리하여 30℃에서 1시간동안 160 rpm으로 교반하면서 흡착된 중금속의 탈착정도를 비교하였다. 탈착효

율이 우수한 탈착제를 선정하여 탈착제 농도, 탈착온도, pH 및 탈착시간에 따른 영향도 조사하였다.

결과 및 고찰

단일 중금속/복합중금속 흡착

Fig. 1은 폐기된 미역을 비드형태로 제조하여 단일 중금속 폐수에서 접촉시켜 얻은 결과로서, 각 비드의 색상은 흡착된 중금속 이온의 색상과 동일하게 나타났다. 각 중금속에 대한 제거효율은 Table 1에 정리하였다. 제거효율은 흡착된 전반적으로 중금속 종류에 따라 제거효율은 큰 차이를 나타내고 있으며, Pb의 제거효율은 거의 100% 이었다. Cu와 Cd의 제거효율은 85~86% 정도, Cr은 약 60~64% 이었고, Mn은 약 48%로서 가장 낮았다. 그리고 미역 흡착제에 의한 복합중금속 제거능력은 중금속이 단일 금속으로 존재할 경우보다 여러 가지 중금속이 혼합되어 있을 경우 각각의 중금속 흡착효율은 감소되었으며, 감소정도는 중금속 종류에 따라 큰 차이를 보였다. Pb의 경우 단일 중금속으로 존재할 경우보다 약간 감소한 93.8% (감소율 6%) 이었으나, Cu가 복합중금속 중에 함유되어 제거될 경우는 84.9%에서 48.7%(감소율 43%)로 크게 감소하였으며, Cd, Zn, Mn, Co, Cr, Ni는 각각 59, 54, 39, 44, 36, 43.6% 감소율을 나타내었다. Pb를 제외한 복합중금속 폐수에서의 중금속 생체흡착 효율은 단일중금속 흡착율과 비교하여 크게 감소하였으나, 흡착제 무게당 전체 중금속 흡착량은 복합중금속 폐수에서 오히려 더 증가된 것으로 나타났다. 생체흡착제는 중금속을 흡착하는 경우 선택적으로 중금속 흡착이 이루어지는데, 이는 생체흡착제가 가지고 있는 작용기들이 중금속 종류에 따른 선택성을 가지고 있어서 중금속 결합이 가능한 작용기가 있어도 특정 중금속이외에는 흡착을 하지 않고 남아있는 작용기가 복합중금속용액에서 흡착이 일어나서 나타나는 현상으로 보여진다^{5,6)}.

육안으로 관찰한 결과 흡착 후 흡착제 표면이 약간 딱딱하게 경화되었으며, 중금속이 흡착된 흡착제의 표면을 Scanning Electron Microscope(JEOL, JSM-T330A)로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 흡착된 중금속 종류에 따라 여러 가지 다른 형태의 층이 형성되어 있는 것이 관찰되었는데 이는 흡착된 중금속의 종류에 따라서 흡착제의 결합되는 작용기가 틀리고 중금속들이 결합하는 특징이 틀리기 때문에 일어나는 현상으로 보여진다. 중금속을 흡착하지 않은 흡착제는 Al과 Ca이 대부분을 차지하고 있었다. Ca는 미역흡착제 제조시 사용한 CaCl₂용액에 때문에 나타난 피크이며, Au는 전자현미경에 부착된 EDS분석시 시료를 Au로 coating했기 때문에 나타난 피크이다. 중금속을 흡착한 흡착제는 흡착한 각각의 중금속이 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났으며, element weight로서 Pb는 약 97.0% Cu는 약 97.8% Cd는 약 83.1% Zn은 약 89.9% Mn은 약 95.4% Co는 약 96.4% Cr은 약 65.2% Ni은 약 58.7%로서 중금속 종류와 흡착능에 따라서 차이가 있는 것으로 나타났다.

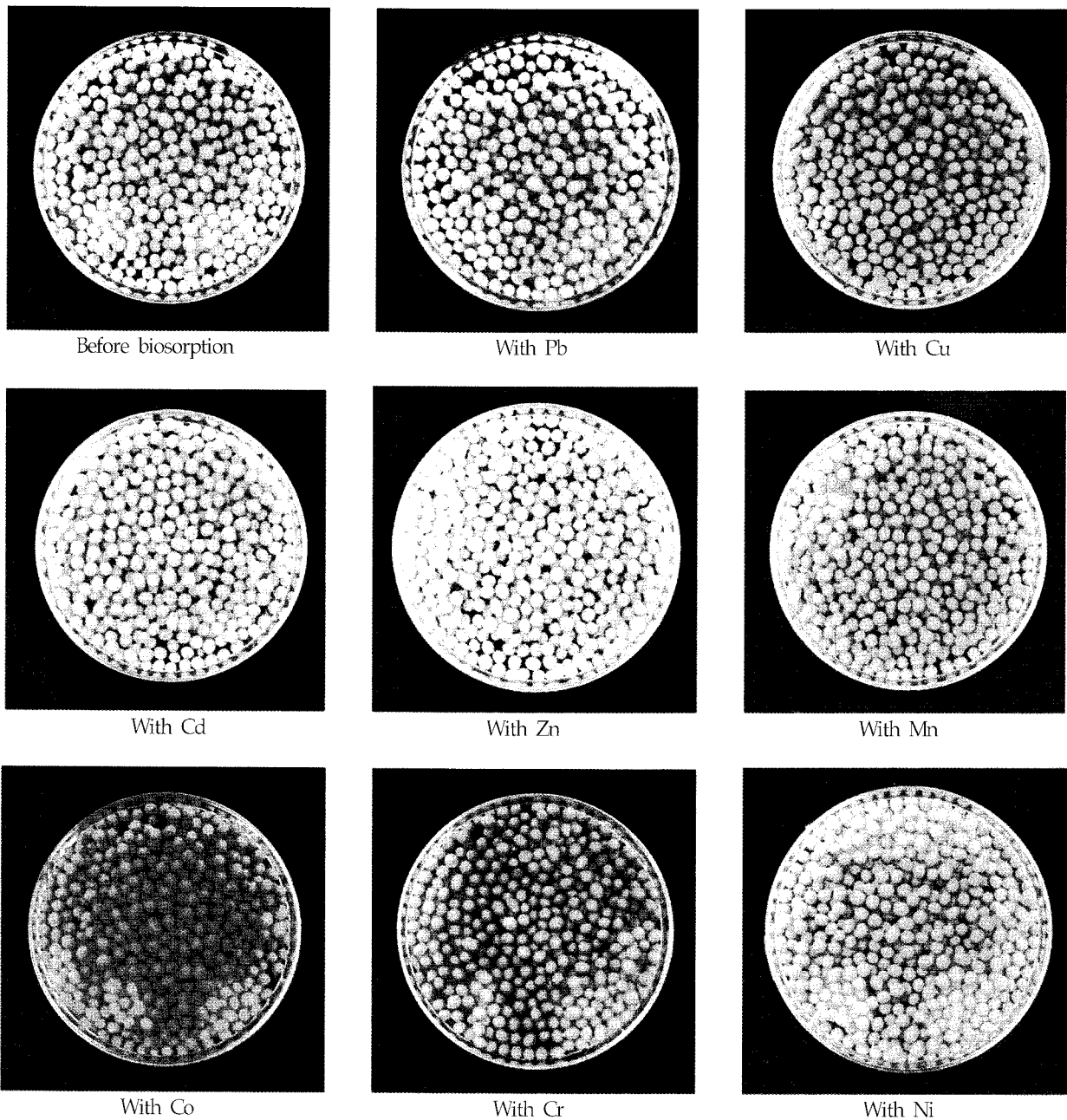


Fig. 1. Photographs of the biosorbent before and after single heavy metals biosorption.

Table 1. Removal of heavy metals by the biosorbent in solution with single heavy metals and mixed heavy metals

	Removal of heavy metals (%)							
	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
Single heavy metals	99.8	84.9	86.1	64.0	48.8	56.6	60.7	57.4
Mixed heavy metals	93.8	48.7	27.3	10.1	9.6	12.3	24.6	13.7

미역흡착제의 중금속 흡착 작용기에 대한 연구를 위하여 중금속 흡착 전 후의 미역흡착제의 FT-IR을 찍은 결과(Fig. 3)

흡착제의 IR 스펙트럼상에서 중금속 이온과 치환될 것으로 생각되는 functional group을 확인할 수 있었다. 3400/cm에서의 OH-group, 1648/cm에서의 C=O bond, 1,426/cm와 1,050/cm에서의 C-O bond 그리고 850/cm 에서의 S=O 등이 전반적으로 중금속 흡착 후에 peak가 커지는 것이 관찰되었다^{7,9)}. Zn과 Cu를 흡착한 흡착제의 경우 흡착 전에 비하여 1375/cm, Mn의 경우는 1150/cm와 600/cm, Pb, Cd, Co, Cr의 경우는 675/cm의 peak가 커진 것이 관찰되었으며, Ni의 경우는 630/cm 이하의 peak가 관찰되었다.

단일 중금속 흡착등온식

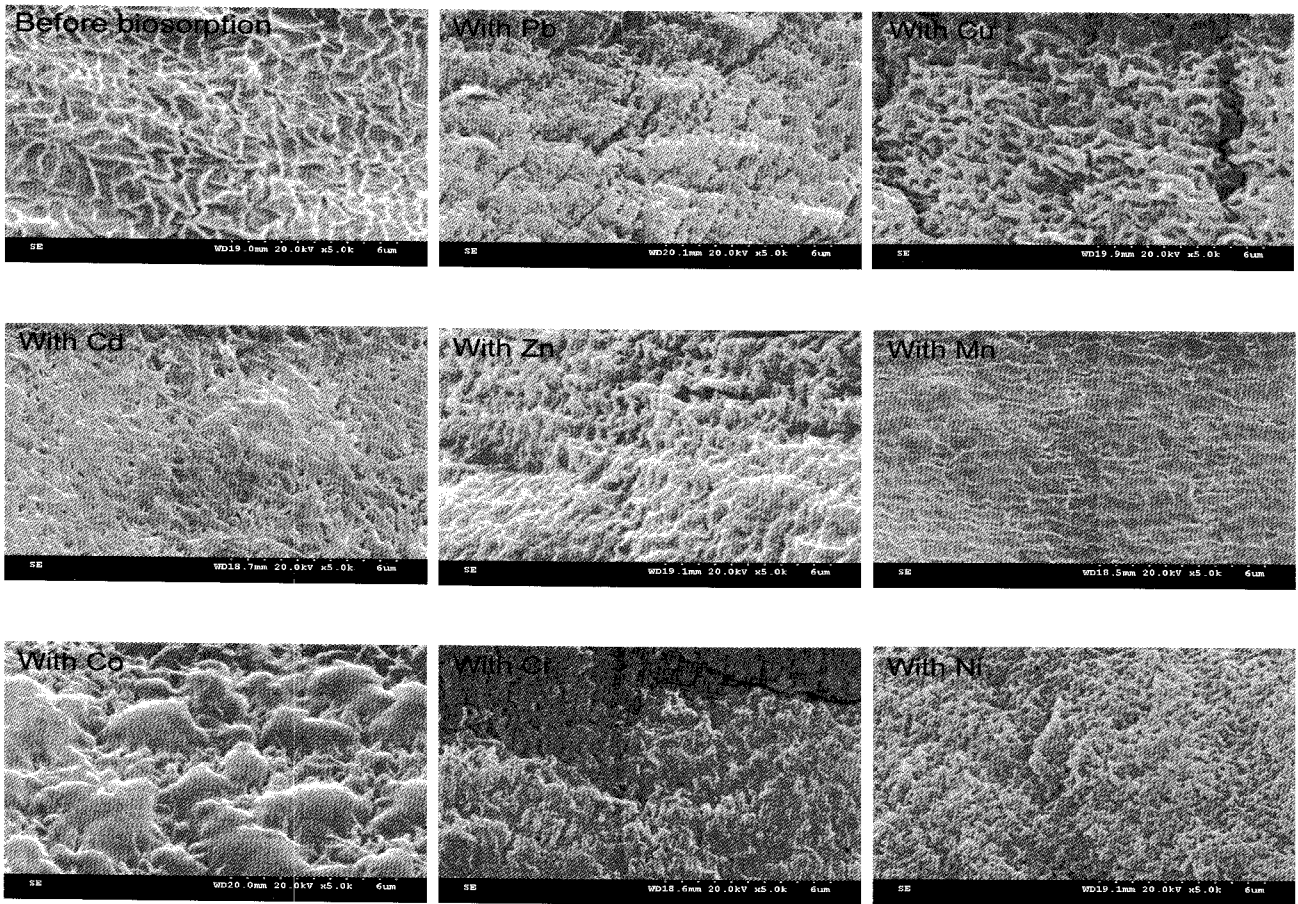


Fig. 2. Electron microphotographs of the biosorbent particle surface. (5,000×)

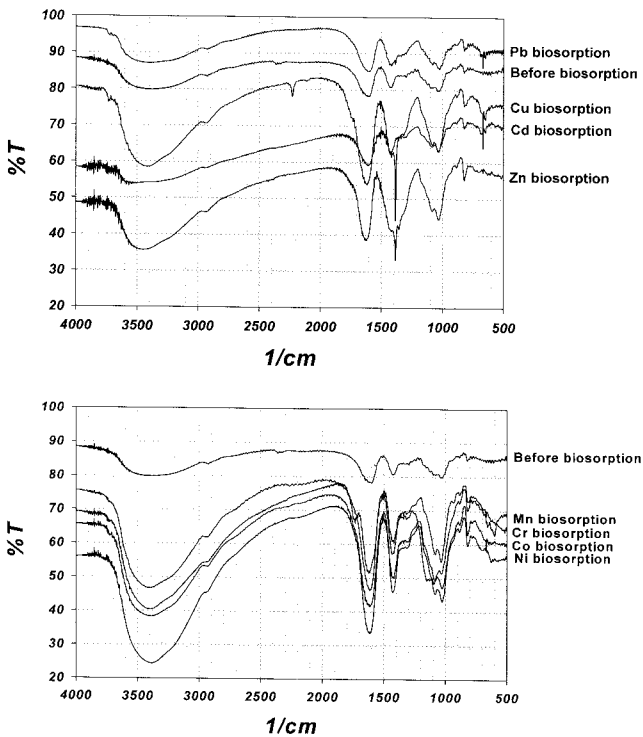


Fig. 3. FT-IR spectrum of powdered biosorbent after heavy metals uptake.

단일성분의 흡착평형을 나타내는 흡착등온식의 각 파라미터를 구하여 Table 2에 정리하였다. q_m 은 단분자층을 형성하는 포화 흡착량을 나타내며, b , k , n 은 흡착 parameters이다. Langmuir 흡착등온식은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착체에 의한 흡착이 가장 적절하다고 보고되고 있으며, 반면에 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포되었을 경우 Freundlich 등온식이 적합한 것으로 알려져 있다. 본 연구결과 전반적으로 Langmuir와 Freundlich 흡착등온식이 실험결과에 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 특히, Freundlich 흡착등온식이 산(酸)처리한 미역을 이용하여서 용액내의 카드뮴이온의 흡착특성과 고정화된 톱을 이용한 납이온의 흡착특성에서 보여준 결과와 유사한 경향을 보여주었다¹⁰⁾.

Table 4에 정리한 Langmuir 상수인 b 값은 흡착친화도를 나타내며 이 값이 클수록 흡착친화도가 크다는 것을 의미한다¹¹⁾. 따라서 Pb, Cu, Cr, Cd 순으로 비교적 친화도가 크다는 것을 확인할 수 있었다. Freundlich 식으로부터 얻은 n 과 k 값은 흡착제의 흡착력을 결정하는 값으로 $1/n$ 이 작을수록 그리고 k 값이 클수록 평형 흡착량이 증가량이 증가한다고 알려져 있다¹²⁾. 또한 일반적으로 액상흡착 조작에서는 Freundlich 지수 $1/n$ 값이 0.1~0.5이라면 흡착이 용이하고, $1/n$ 이 2 이상인 물질은 난 흡착성이라고 말할 수 있다¹³⁾. 따라서 본 실험의

결과를 보면 모든 중금속의 Freundlich 지수 1/n값이 0.1~0.5 범위에 포함되어 흡착이 용이하고, Pb, Cr, Cu, Cd 순으로 비교적 평형 흡착량이 큰 것으로 나타났으며, 이 결과는 Langmuir 흡착등온식의 결과와 거의 유사한 결과이다. 위의 결과를 종합해보면 중금속 농도범위에 따른 한계범위를 설정하여 등온흡착식을 적용시키면 매우 높은 중금속 처리효율을 나타낼 것으로 판단된다.

중금속 탈착제 및 탈착제 농도 영향

흡착된 중금속을 4종류(NTA, EDTA, HCl, H₂SO₄)의 탈착제를 사용하여 탈착특성을 조사하였다. Table 4에 나타나듯이 탈착제 종류와 탈착제에 대한 중금속 종류에 따라 탈착율에 큰 차이를 보여주고 있다. NTA 용액에서 중금속을 탈착하면 Co와 Mn이 각각 99.7%, 87.5%의 높은 탈착율을 보였으며, HCl를 사용하면 Ni이 87.6%, H₂SO₄의 경우 Co의 탈착율이 84.6%를 나타내었다. 전반적으로 Cu, Cd, Zn 및 Co의 경우에는 NTA, HCl, H₂SO₄에서 비교적 높은 탈착율을 보였으며, EDTA에서는 탈착율이 감소되었다. Mn의 경우 NTA와 H₂SO₄에서 높은 탈착율을 보였으며, Cr은 NTA와 HCl에서 낮았고 EDTA와 H₂SO₄에서 높은 탈착율을 보였으나, 다른 중금속들의 탈착율에 비해서는 낮았다. 탈착제 종류에 따른 중금속 탈착율은 전반적으로 NTA>H₂SO₄>HCl>EDTA 순이었으며, 특

히 EDTA는 전체적으로 탈착율이 낮을 뿐만 아니라 EDTA에 의하여 탈착된 는 중금속 재흡착율이 상당히 감소되었는데, 이는 EDTA를 이용한 탈착의 경우는 강한 중금속 착물을 형성하기 때문이다.

특이하게도 Cr을 EDTA 탈착제를 이용하여 탈착시키는 경우 HCl 및 HNO₃를 이용한 경우보다 탈착율이 높고 다른 중금속에 비하여 상대적으로 탈착율이 낮은 현상은 Cr이 해조류와의 매우 강하게 결합되기 때문에 강산의 조건에서도 Pb보다 영향을 적게 받아 탈착율이 적은 것으로 사료되었다. H₂SO₄ 탈착제는 전반적인 탈착율이 고르고 높은 수준을 유지하였으나, Pb에 대한 탈착율이 3%로 매우 낮았다. HCl 용액을 이용하여 중금속을 반복 탈착시키는 경우 미역 비드가 약간 팽창하는 현상이 일어났으며, 이러한 현상에 의하여 바이

Table 2. Langmuir constants for biosorption of heavy metals by the biosorbent

Parameter	Heavy metals							
	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
qm	6.22	2.96	2.95	1.91	1.71	2.04	3.05	2.34
b	39.21	17.06	8.29	0.62	0.16	0.94	15.11	0.75

Table 3. Freundlich constants for biosorption of heavy metals by the biosorbent

Parameter	Heavy metals							
	Pb	Cu	Cd	Zn	Mn	Co	Cr	Ni
k	4.85	2.26	2.00	0.81	0.25	1.03	2.34	0.88
n	4.08	7.29	5.10	4.36	1.99	5.34	5.57	3.36

Table 4. Heavy metal desorption from biosorbents (0.1 M desorbent concentrations, Temperature 30°C, Biosorbent 3 g)

Desorbent	NTA	HCl	EDTA	H ₂ SO ₄
Pb	60.9	57.4	12.0	3.0
Cu	80.2	80.0	37.7	77.5
Cd	62.3	64.8	16.7	57.0
Zn	55.9	63.9	20.2	59.4
Mn	87.5	38.1	29.8	70.8
Co	99.7	67.3	38.3	84.6
Cr	32.1	26.9	58.9	57.9
Ni	46.8	87.6	30.5	74.3

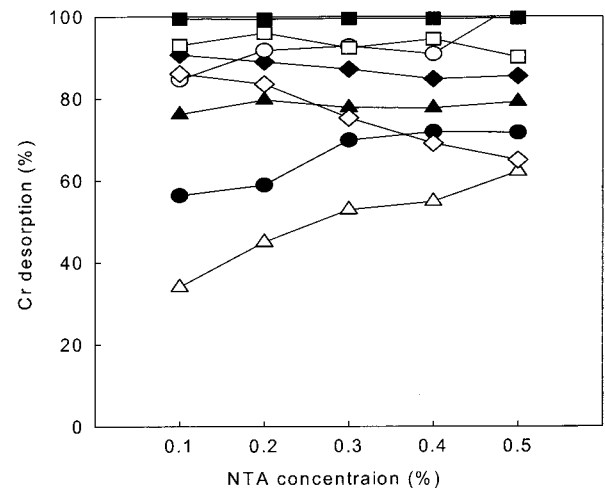


Fig. 4. Single heavy metals desorption from biosorbent at various NTA concentration. (●, Pb; ■, Cu; ▲, Cd; ◆, Zn; ○, Mn; □, Co; △, Cr; ◇, Ni)

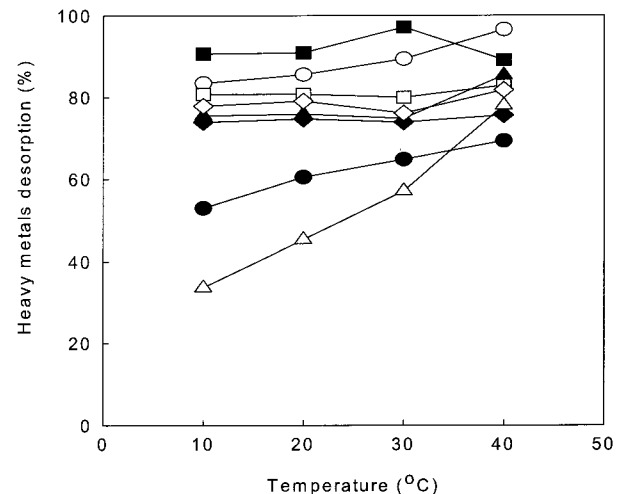


Fig. 5. Effect of temperature on heavy metals desorption NTA 0.3%. (●, Pb; ■, Cu; ▲, Cd; ◆, Zn; ○, Mn; □, Co; △, Cr; ◇, Ni)

오메스의 구성성분이 손상을 받아 쉽게 부스러지고 흡착 능력의 일부를 파괴하거나, 추출된다고 보고되고 있다. 본 연구에서는 가장 안정하고 다양한 중금속에 대하여 높은 탈착성능을 보이는 NTA가 적절한 탈착제임을 알 수 있었다.

NTA 탈착제에 대한 영향

가장 우수한 탈착성능을 보인 NTA를 탈착제로 선택하여 탈착제 농도, 탈착온도, 탈착 pH에 대한 영향을 조사하였다. NTA의 농도를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5%로 조절한 용액 100 mL을 처리하여 30°C에서 1시간동안 160 rpm으로 교반시킨 후 중금속 탈착성능을 조사하여 Fig. 4에 제시하였다. Pb의 경우 탈착제 농도 0.3% 까지는 탈착제 농도가 증가함에 따라 탈착율도 약간 증가되었으며 그 이상의 농도에서는 별 차이 없이 거의 일정한 탈착율을 보였고, Cu의 경우에는 모든 농도에서 거의 100% 탈착되었다. Cd, Zn, Mn, Co의 경우는 탈착제 농도에 따른 큰 차이 없이 전반적으로 80% 이상의 탈착율을 나타내었으며, Cr의 경우는 농도가 높을수록 탈착능력이 높아졌는데 전반적인 탈착율은 다른 중금속들에 비하여 낮았으며, 다른 중금속들과는 다르게 Ni는 탈착제 농도가 높을수록 탈착율이 감소되었으며 0.1% 농도에서 가장 높은 약 84%의 탈착율을 보였다.

Fig. 5는 온도를 변화시키면서 중금속의 탈착성능의 변화를 관찰한 것이다. 온도가 증가함에 따라 흡착된 중금속의 탈착율이 약간씩 증가하였으며, 특히 Cr은 온도에 대해 탈착율이 선형적으로 증가하였다. 그러나 Cu, Zn, Co, Ni은 온도의 증가에 대해 크게 영향을 받지 않는 것이 관찰되어 온도에 대한 영향은 크게 고려하지 않아도 됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 pH 변화에 대한 중금속 탈착율을 조사한 것이다. 흡착된 중금속의 탈착은 Cr을 제외한 다른 모든 중금속들은 pH 변화에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났으며, Cr의 경우는 탈착율이 pH 2에서 60%였으나 pH 3이상의 범위에서

는 30%정도로 상당히 감소되었다. 이 결과는 H⁺의 농도가 높을 경우 생체흡착제 표면의 수산화기, 카르복실기 및 인산기 등의 작용기에 흡착되어 있는 중금속 이온을 떼어내기 때문에 탈착율이 높은 것으로 사료된다¹⁴⁾. 위의 결과로부터 선택된 탈착제 0.3% NTA 용액중에 30°C, pH 5 조건에서 1시간동안 160 rpm으로 교반시킨 후 중금속 탈착을 관찰하였다(Fig. 7). 미역흡착제에 흡착된 중금속의 탈착은 매우 빠른 속도로 평형에 도달하였다. 중금속이 탈착되기 시작하여 초기 10분 이내에 Cu는 89.5%가 탈착되었고 Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Cr, Ni이 각각 약 52.3, 61.3, 58.5, 74.8, 73.4, 23.3, 51.7이 탈착되어 초기 10분 이내에 전체 탈착량의 80% 이상이 탈착되었다.

요 약

본 연구에서는 생물흡착제인 미역을 사용하여 인공폐액 내의 중금속의 흡착 특성을 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

미역 폐기물을 이용하여 제조된 생물흡착제의 단일 중금속 흡착효율은 각 중금속 100 mg/L인 용액에 biosorbent 3 g을 처리했을 때 Pb는 거의 100%였고, Cu와 Cd가 약 85~86%, Zn과 Cr은 약 60~64%, Co와 Ni은 약 57%, Mn은 약 48%였다. 복합중금속 흡착효율은 단일중금속 흡착효율에 비하여 Pb를 제외한 다른 중금속들은 크게 감소되었으나 biosorbent g당 전체 중금속 흡착량은 더 증가되었다.

온도, pH에 따른 중금속 흡착효율은 별 차이가 없었으며 전반적으로 pH는 pH 5~6 범위, 온도는 20~30°C 범위의 실온이 적당한 것으로 나타났다.

생물흡착제의 흡착평형은 모든 중금속이 1시간 이내에 이루어졌다. Freundlich와 Langmuir 등온흡착식을 구하여 실제 폐수처리에 적용여부를 검토한 결과 Pb, Cu, Cr, Cd, Co 순으로 비교적 친화도가 큰 것으로 나타났고, Freundlich 등온

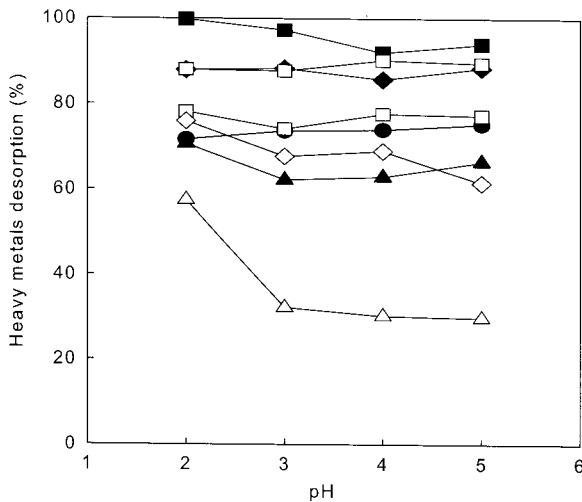


Fig. 6. Effect of pH on heavy metals desorption. (●, Pb; ■, Cu; ▲, Cd; ◆, Zn; ○, Mn; □, Co; △, Cr; ◇, Ni)

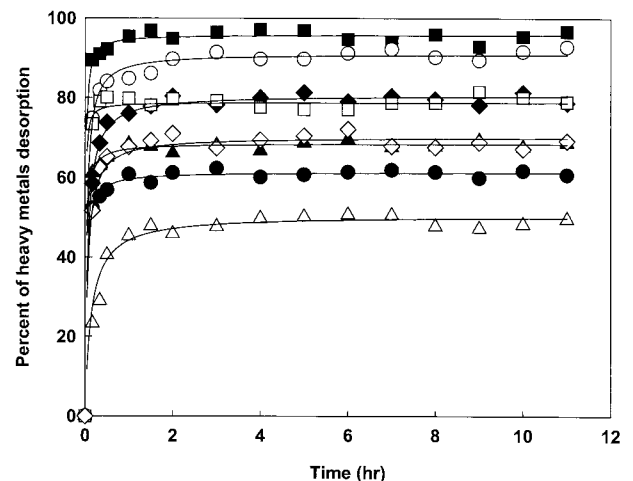


Fig. 7. Heavy metals desorption from biosorbent by NTA at various desorption times. (●, Pb; ■, Cu; ▲, Cd; ◆, Zn; ○, Mn; □, Co; △, Cr; ◇, Ni)

흡착식에 가장 잘 일치하였다. 모든 중금속의 Freundlich 지수 $1/n$ 값이 0.1~0.5 범위에 포함되어 흡착이 용이하고, Pb, Cr, Cu, Cd 순으로 비교적 평형 흡착량이 큰 것으로 나타났으며, 이 결과는 Langmuir 흡착등온식의 결과와 거의 유사하였다. 따라서, 중금속 농도범위에 따른 한계범위를 설정하여 등온흡착식을 적용시키면 매우 높은 중금속 처리효율을 나타낼 것으로 판단된다.

생물흡착제가 중금속 흡착 후의 구조적인 특성을 조사하기 위하여 FT-IR 분석 결과, 중금속 이온과 치환될 것으로 생각되는 functional group을 확인할 수 있었으며, 3400/cm에서의 -OH group, 1648/cm에서의 C=O bond, 1426/cm에서의 C-O bond 그리고 850/cm에서의 S=O 등이 전반적으로 중금속 흡착 후에 peak가 커지는 것이 관찰되었다.

생물흡착제의 재사용 가능성을 검토하기 위하여 최적의 중금속 탈착조건 검토하였는데, 탈착제 종류에 따른 중금속 탈착효율은 탈착제 종류와 중금속 종류에 따라 차이가 있었고, 전반적으로 $\text{NTA} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{EDTA}$ 순으로 우수하였으며, 전체적으로 특정 중금속의 탈착효율이 떨어지지 않는 NTA가 탈착제로 가장 적합하였다. NTA농도에 따른 중금속 탈착효율은 NTA 0.1~0.3% 농도범위에서는 농도 증가에 따라 탈착효율도 약간 증가되었으나 그 이상의 농도에서는 별 차이 없었다.

온도와 pH 변화에 따른 중금속 탈착효율은 Cr을 제외한 다른 중금속들은 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났으며 전반적으로 온도는 30°C, pH는 2에서 높았다. 탈착제 접촉 반응시간에 따른 탈착효율은 10분 이내에 전체 탈착량의 80% 이상이 탈착 되었으며 1시간 이후에는 거의 변화가 없었다.

참고문헌

- Say, R., Denizli, A. and Arica, M. Y. (2001) Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus, *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresour. Technol.* 76, 67-70.
- Volesky, B. (1994) Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types, *FEMS Microbiology Reviews* 14, 291-302.
- Volesky, B. and Holan, Z. R. (1995) Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress* 11(3), 235-250.
- Lee, H. S. and Suh, J. H. (1999) Continuous biosorption of heavy metal ions by Ca-loaded *Laminaria japonica* in fixed bed column, *Korean J. Chem. Eng.* 17(4), 477-479.
- Lee, H. S. (1999) Characteristics of cadmium biosorption and desorption by brown algae, *J. Korean Environ. Sci. Soc.* 8(2), 249-254.
- Lee, M. G., Lim, J. H. and Kam, S. K. (2002) Biosorption characteristics in the mixed metal solution by biosorbents of marine brown algae, *Korean J. Chem. Eng.* 19(2), 277-284.
- Sobalik, Z., Cejka, J. and Kribek, B. (1998) Continuous monitoring of the oxidation of algal- and humic-type kerogen in a heated FTIR flow cell, *Org. Geochem.* 28 (11), 767-772.
- Park, J., Chun, Y. C. and Yoo, Y. J. (1999) Characteristics of metal biosorption of oxidized *Undaria pinnatifida*, *J. Microbiol. Biotechnol.* 9(5), 650-654.
- Fourest, E. and Volesky, B. (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.
- Kam, S. K., Kim, H. J. and Lee, M. G. (2001) Biosorption and desorption of lead from aqueous solutions by the immobilized marine brown alga (*Hizikia fusiformis*), *J. of KTSWT.* 9(2), 19-29.
- Langmuir, I. (1918) The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40(9), 1361-1403.
- Zhou, J. L., Huang, P. L. and Lin, R. G. (1998) Sorption and desorption of Cu and Cd by macroalgae and microalgae, *Environ. Pollut.* 101, 67-75.
- Kam, S. K., Lee, D. H. and Lee, M. G. (1997) Biosorption of copper and zinc by biomass of marine brown algae in cheju island, *Environ. Eng. Res.* 2(3), 181-190.
- Suh, K. H., Ahn, K. H. and Sho, M. C. (1999) Biosorption of heavy metals by *Sargassum horneri*, *J. Korean Environ. Sci. Soc.* 8(3), 387-391.