

## 해조류(*Laminaria species*, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii*, *Undaria pinnatifida*)에 의한 중금속 생물흡착 특성

최익원 · 김성은<sup>1)</sup> · 서동철<sup>2)</sup> · 강병화<sup>1)</sup> · 손보균<sup>1)</sup> · 임요섭<sup>1)</sup> · 허종수<sup>2)</sup> · 조주식<sup>1)\*</sup>

오사카부립대학 화학공학과, <sup>1)</sup>순천대학교 생명환경과학부, <sup>2)</sup>경상대학교 환경생명화학과  
(2005년 7월 2일 접수, 2005년 12월 6일 수리)

### Biosorption of Heavy Metals by Biomass of Seaweeds, *Laminaria species*, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*

Ik-Won Choi, Sung-Un Kim<sup>1)</sup>, Dong-Cheol Seo<sup>2)</sup>, Byung-Hwa Kang<sup>1)</sup>, Bo-Kyoon Sohn<sup>1)</sup>, Yo-Sup Rim, Jong-Soo Heo<sup>2)</sup>, and Ju-Sik Cho<sup>1)\*</sup> (Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai, Osaka, 599-8531, Japan, <sup>1)</sup>Division of Applied life and Environmental Sciences, Suncheon National University, 315, Maegok-dong, Suncheon, 540-742, Korea, <sup>2)</sup>Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, 900, Gajwa-dong, Jinju, 660-701, Korea)

**ABSTRACT:** The characteristics of heavy metal biosorption on the seaweeds were investigated to develop a biological treatment technology for wastewater polluted with heavy metals. The heavy metal biosorption on seaweeds ranked in the following order: *U. pinnatifida* ≥ *E. stolonifera* ≥ *Laminaria sp.* > *G. amansii*. The Pb was biosorbed in the range of 93~99%, and the Cu and Cd were biosorbed in the range of 70~80% at the concentration of the heavy metal of 100mg/ℓ respectively. The seaweed which was pretreated with CaCl<sub>2</sub> solution improved the biosorption of the heavy metals. The temperature and pH didn't affect the biosorption of heavy metals. The Langmuir isotherm reasonably fit the data of heavy metal biosorption compared to the Freundlich isotherm. The affinity of metals on the biosorption ranked in the following order: Pb > Zn > Cu > Cd. The biosorption efficiency of the heavy metals on the *U. pinnatifida* decreased in the multi-component rather than the single component. The heavy metals adsorbed on the *U. pinnatifida* were recovered using 0.3%-NTA. *U. pinnatifida* among the seaweed used in this work showed the best performance for the biosorption of the heavy metals.

**Key Words:** biosorption, seaweed, *Undaria pinnatifida*, Freundlich isotherm, Langmuir isotherms, adsorption/desorption cycle

### 서론

현대 산업활동의 결과로 방출되는 막대한 양의 중금속오염 폐수는 환경생태계와 인간의 건강을 해치는 등 심각한 환경오염 문제를 야기하고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 폐수에서 중금속을 제거하는 방법으로는 응집침전법, 이온교환법, 증발법 및 막분리법 등이 개발되어 이용되고 있다. 증발법과 응집침전법은 장치가 간단하여 운전이 쉽지만 넓은 부지가 필요하고 시간이 많이 소요된다. 특히 응집침전법의 경우에는 다량의 화학응집제 사

용으로 인하여 폐수처리 후 발생하는 다량의 슬러지는 2차적인 오염문제가 발생하는 단점이 있다. 이온교환처리법은 단일 중금속 경우에는 농축과 회수를 함께 행할 수 있어 효과적이지만, 이온교환수지가 고가이므로 비경제적이다<sup>2)</sup>.

이러한 문제점들을 보완하기 위해서 생물흡착(biosorption) 현상을 이용하여 상수, 지하수 및 폐수 중에 함유되어 있는 중금속을 제거하거나 회귀금속을 회수하는 방법에 대한 연구가 현재 활발히 진행되고 있으며<sup>3)</sup>, 기술개발의 잠재력이 높아 향후 폐수 속의 중금속을 제거할 수 있는 유망한 방법으로 기대되고 있다. 이러한 생물학적 흡착법은 바이오 흡착제(biosorbent) 표면의 음 전하로 인하여 중금속에 대한 높은 흡착 능력을 보유하고 있고, 중금속의 선택적인 제거가 가능하며, pH에 대한 사용범위가 넓고 상온에서 조작되므로 비

\*연락처:

Tel: +82-61-750-3297 Fax: +82-61-752-8011  
E-mail: chojs@suncheon.ac.kr

용이 절감된다. 또한 2차 오염을 발생시키지 않고, 기존의 다른 공정보다 중금속 제거 속도가 빠르며, 바이오 흡착제의 활성에 관계없이 다양한 형태의 흡착 공정에 적용 가능한 장점이 있다. 생물 흡착제로는 균류, 박테리아 및 조류 등이 많이 이용되고 있으며<sup>4)</sup>, 이 중에서 조류를 이용한 방법이 가장 경제적이고 효율적인 것으로 알려져 있다<sup>5,6)</sup>. 특히 갈색해조류는 중금속 흡착능력이 우수한 흡착제로 알려져 있으며<sup>7,8)</sup>, *Undaria pinnatifida*이나 *Ascophyllum nodosum*에 의한 납의 흡착량은 바이오매스 건조무게의 30%이상까지 흡착하는 것으로 알려져 있다<sup>9,10)</sup>. 그러나 해조류에 의한 중금속 이온 흡착은 상용화된 이온교환수지 보다 흡착능력이 떨어지므로 이들을 침출하거나 또는 작용기를 붙여 중금속 흡착능력을 향상시키는 연구들이 진행되었다<sup>11,12)</sup>.

따라서 본 연구에서는 다시마(*Laminaria species*), 곰피(*Ecklonia stolonifera*), 우뚝가사리(*Gelidium amansii*) 및 미역(*Undaria pinnatifida*) 등 4종류의 해조류를 대상으로 여러 가지 중금속에 대한 흡착능력과 작용기 치환 및 온도, pH 등 여러 가지 환경요인에 따른 중금속 흡착특성을 조사하여 중금속 흡착 유용해조류를 선발하고, 선발된 해조류의 중금속 흡착평형 특성, 타 중금속과 공존상태에서의 중금속흡착 및 재사용 가능성을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 공시 해조류

본 실험에 사용한 해조류는 *Laminaria sp.*, *E. stolonifera*, *G. amansii* 및 *U. pinnatifida* 4종류를 사용하였다. 다시마는 완도군 신지에 소재하는 양식장에서 채취하였으며, 이때 다시마의 상태는 점액성이 강한 알긴산이 많이 흘러나오고 있었다. 다시마의 길이는 대략 1.5~2 m, 잎의 너비는 30~40 cm 정도이었다. 8월 무렵 이미 식용으로 사용하는 다시마는 채취가 끝나 많은 폐 다시마가 양식장에 방치되어 있었고, 그 다시마는 바닷물 속에서 녹고 있는 상황이었다. 채취 후 수돗물로 세척 후 부위별로 4등분하여 -4℃ 정도에 냉동 보관하면서 사용하였다. 곰피, 우뚝가사리는 바다에서 자연적으로 성장한 것을 채취하여 이물질을 물로 세척하여 사용하였고, 미역은 다시마와 유사한 방법으로 경남 기장에 소재하고 있는 양식장에서 채취하였다.

### 중금속 처리 및 분석

본 연구에서 사용된 중금속 용액은 중금속 화합물[CdSO<sub>4</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>, CrCl<sub>3</sub>, NiSO<sub>4</sub>]을 중금속 이온 농도로서 10,000 mg/ℓ 가 되게 조제한 표준 용액을 이용하여 일정한 중금속 농도가 되도록 증류수로 희석 조절하여 사용하였다. 해조류에 흡착된 중금속함량 정량은 용액 중에 남아있는 중금속 잔존량을 Inductively coupled plasma spectrometer(ICP, Optima 3300DV, Perkin-Elmer,

U.S.A.)를 사용하여 중금속함량을 정량하였다.

### 생해조류 종류별 중금속 흡착능력

해조류를 가로 1 cm × 세로 1 cm 크기로 절단한 다음 증류수로 3회 이상 세척하여 염분을 제거한 후 해조류 3 g을 중금속농도 100 mg/ℓ 용액 100 ml에 첨가하여 실온에서 160 rpm으로 24시간 동안 교반 후 해조류 종류별 및 중금속 종류별 흡착량과 용액내의 중금속 잔존량을 비교 검토하였다.

### 작용기 치환이온에 따른 흡착변화

해조류를 이용하여 중금속 흡착시 흡착제의 작용기를 치환하는 이온의 종류에 따라 중금속 결합능력이 달라질 수 있으므로 작용기 치환용액으로서 1M-CaCl<sub>2</sub>, 1M-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M-HCl 용액으로 2시간 동안 전처리(pretreatment)하여 작용기를 Ca<sup>2+</sup>이온 또는 H<sup>+</sup>이온으로 각각 치환시킨 후 멸균 증류수로 6회 이상 세척하여 중금속 흡착변화를 조사하였다.

### pH와 온도에 따른 중금속 흡착변화

pH에 따른 중금속 흡착변화는 0.01M-Tris 완충용액에 중금속을 100 mg/ℓ 의 농도로 첨가하여 초기 pH를 3.0, 4.0, 5.0, 6.0 및 7.0으로 각각 조정된 용액에 생해조류 3 g을 첨가하여 30℃에서 160 rpm으로 24시간 교반 후의 흡착양상을 조사하였다.

온도에 따른 중금속 흡착변화는 중금속이 100 mg/ℓ 의 농도로 첨가된 용액(pH 5.0) 100 ml에 생해조류 3 g을 첨가하여 10℃, 20℃, 30℃ 및 40℃로 조정된 진탕 항온기에서 160 rpm으로 교반시키면서 처리 24시간 후의 중금속 흡착 양상을 조사하였다.

### 흡착등온식

흡착등온식은 *U. pinnatifida* 3 g을 중금속농도를 10~200 mg/ℓ 으로 달리한 용액 100 ml에 첨가하여 30℃로 조정된 진탕 항온기에서 160 rpm으로 교반시키면서 처리 24시간 후, 각 중금속 용액의 흡착평형에서 중금속 흡착량과 용액 내 중금속 잔존농도로서 Freundlich와 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 각각의 파라미터를 계산하였는데, Langmuir 흡착등온식은 다음과 같이 표현된다<sup>13)</sup>.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC}{1+bC} \quad (1)$$

식 (1)에서 q는 중금속 흡착량(mg/g of biomass), q<sub>m</sub>은 단분자층을 형성하는 포화흡착량, b는 흡착 parameters, C는 잔류 중금속 농도(mg/ℓ)이다.

Freundlich 흡착등온식은 실험식으로 다음과 같이 표현된다.

$$q = KC_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

식 (2)에서  $q$ 는 흡착제 무게당 흡착된 중금속 이온의 질량(mg/g biomass),  $C_{eq}$ 는 잔류 중금속 이온의 평형농도(mg/l),  $K$ 와  $1/n$ 은 Freundlich 상수로서 흡착제의 특성에 따라 결정되는 매개 변수이다.

#### 타 중금속 이온과 공존상태에서의 흡착능력

*U. pinnatifida* 3 g을 각 중금속의 농도가 50 및 100 mg/l 농도인 단성분계 용액과 여러 가지 중금속(Pb, Cu, Cd, Zn, Mn, Co, Cr, Ni) 각각의 농도가 50 및 100 mg/l 인 다성분계 용액 100 ml에 첨가하여 실온에서 교반하여 처리 24시간 후의 중금속 처리효율을 조사하여 단성분계 중금속 처리효율과 다성분계 중금속 처리효율을 비교 검토하였다.

#### 해조류 재사용에 의한 흡착성능 변화

해조류의 흡착-탈착 cycle에 의한 중금속 흡착효율은 *U. pinnatifida* 3 g에 중금속 농도 100 mg/l 용액을 100 ml 씩 처리하여 중금속을 흡착시키고 여기에 다시 흡착된 중금속을 0.3%-NTA(Nitritotriacetic acid) 100 ml씩 처리하여<sup>1)</sup>, 또 다시 탈착시키는 흡착-탈착 사이클을 10회 반복하면서 반복 횟수에 따른 중금속 흡착효율을 조사하여 해조류의 재이용 가능성을 검토하였다.

### 결과 및 고찰

#### 생해조류 종류별 중금속 흡착능력

해조류의 중금속 생물흡착제로 이용 가능성 검토 및 유용 해조류를 선별하기 위하여 인근 해역에서 쉽게 구할 수 있는 해조류를 대상으로 중금속 흡착효율을 조사하였다(Table 1). 공시 해조류 모두 상당량의 중금속을 흡착할 수 있는 능력이 있었으며, 특히 미역과 다시마의 경우에는 Pb가 거의 99% 이상의 흡착능력이 있었고 Cu와 Cd에서도 70~80% 이상의 흡착능력이 있었다. 해조류 종류별 중금속 흡착효율은 전반적으로 *U. pinnatifida* ≥ *E. stolonifera* ≥ *Laminaria* sp. 순으로 중금속에 대한 높은 흡착능력을 가지고 있었고, *G. amansii*는 다른 해조류에 비하여 중금속 흡착능력이 비교적 낮았다. 이러한 결과는 Lee 등<sup>14)</sup>이 여러가지 해조류를 대상으로 한 중금속 흡착실험에서 *U. pinnatifida*의 중금속 흡착효율이 전반적으로 우수했다는 연구결과와 유사하였다.

#### 작용기 치환이온에 따른 해조류의 중금속 흡착능력

일반적으로 산 또는 알칼리 용액을 이용하여 생물흡착제의 작용기를 치환시킴으로써 중금속 흡착효율을 증진시킬 수 있는 것으로 알려져 있으며<sup>11,15,16)</sup>, 본 실험에서도 여러 가지 치환용액에 따른 중금속흡착특성을 조사한 결과(Fig. 1), 작용기 치환용액으로 CaCl<sub>2</sub>를 사용하였을 경우에 흡착능력이 상승하였으며 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 전처리한 해조류는 오히려 전처리하지 않았을 경우에 비해서 오히려 감소되어 Kuh와 Kim<sup>17)</sup>이 미역을 HCl로 전처리하였을 경우 중금속 흡착능이 87% 이상 상승하였다고 한 보고와는 상반된 결과를 보였다. 그리고 전처리에 따른 외형적인 형태는 CaCl<sub>2</sub>로 전처리한 해조류는 외관적으로 손상을 받지 않았으나 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리한 해조류는 외형적으로 손상을 받아 약간 부풀려지는 현상이 나타났다. 중금속 종류별 흡착능력은 Pb의 경우에는 CaCl<sub>2</sub>, HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 전처리한 모든 조건에서 비슷한 흡착율을 보였으나 Pb를 제외한 다른 중금속들은 처리방법에 따른 차이가 났다. 해조류 종류에 따라서도 차이가 있었으며 전체적으로 *U. pinnatifida*, *Laminaria* sp., *E. stolonifera*에 비하여 *G. amansii*가 흡착율이 낮았다.

#### pH 및 온도에 따른 중금속 흡착변화

용액내 초기 pH에 따른 중금속 흡착효율은 Cu를 제외하고는 전반적으로 pH 3~7 범위에 걸쳐 큰 차이 없이 비교적 일정한 흡착효율을 나타내었다(Fig. 2). 각 pH 범위에서 해조류별 Pb 흡착효율은 pH 변화에 따라 큰 차이가 없었으며 *G. amansii*는 다른 해조류들에 비하여 모든 pH 영역에서 흡착율이 매우 낮았다. Cu의 경우는 *U. pinnatifida*와 *Laminaria* sp.에서 pH가 증가됨에 따라 흡착효율이 약간씩 증가되었고 *G. amansii*는 pH 5 이상에서 흡착효율이 크게 감소되었다. Cd 및 Zn도 Pb 흡착효율과 거의 유사하게 pH 변화에 따른 큰 차이 없이 일정한 흡착효율을 보였다.

Biosorption에 있어서 pH의 영향은 매우 중요하며, 양이온 중금속의 경우 pH와 중금속 흡착과의 관계는 pH가 증가할수록 흡착량도 증가한다<sup>17,18)</sup>. 또한 pH가 매우 낮은 영역에서는 H<sup>+</sup>이온이 생물흡착제의 binding site와 결합하는 능력이 강해져서 중금속과의 경쟁이 일어나며<sup>19,20)</sup> 결과적으로 중금속 이온의 탈착 현상이 일어나 흡착이 잘 되지 않으며<sup>21)</sup>, pH가 너무 높으면 metal hydroxide 형태의 침전이 형성되므로 최적의 pH를 찾아야 한다. 본 실험에서는 해조류 종류

Table 1. Biosorption rate of heavy metals by seaweed species

| Seaweed species       | Removal rate of heavy metals (%) |      |      |      |      |      |      |      |
|-----------------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
|                       | Pb                               | Cu   | Cd   | Zn   | Co   | Ni   | Mn   | Cr   |
| <i>Laminaria</i> sp.  | 100                              | 83.2 | 72.6 | 58.2 | 62.3 | 48.1 | 45.2 | 53.7 |
| <i>U. pinnatifida</i> | 98.8                             | 73.2 | 84.1 | 34.8 | 37.6 | 39.6 | 31.1 | 63.2 |
| <i>E. stolonifera</i> | 88.2                             | 54.3 | 55.2 | 36.2 | 34.6 | 30.2 | 27.8 | 22.4 |
| <i>G. amansii</i>     | 77.4                             | 50.2 | 53.6 | 35.6 | 34.7 | 32.8 | 25.3 | 20.6 |

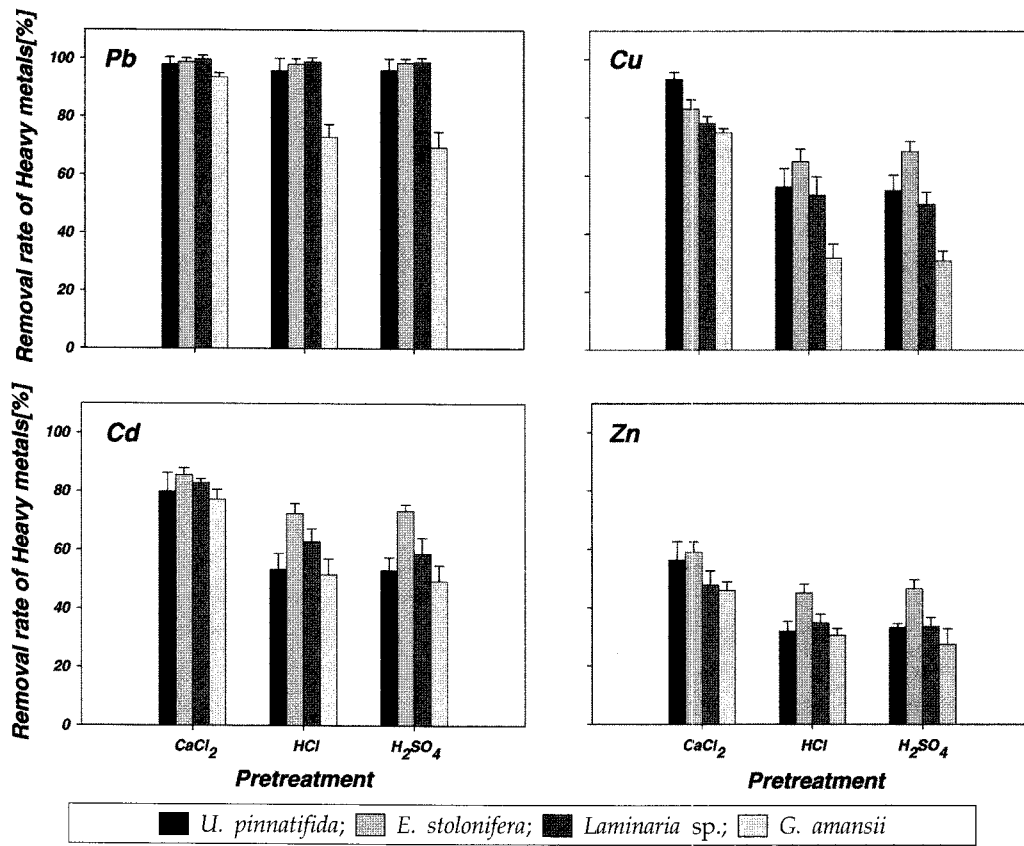


Fig. 1. Biosorption of heavy metals by pretreated seaweeds.

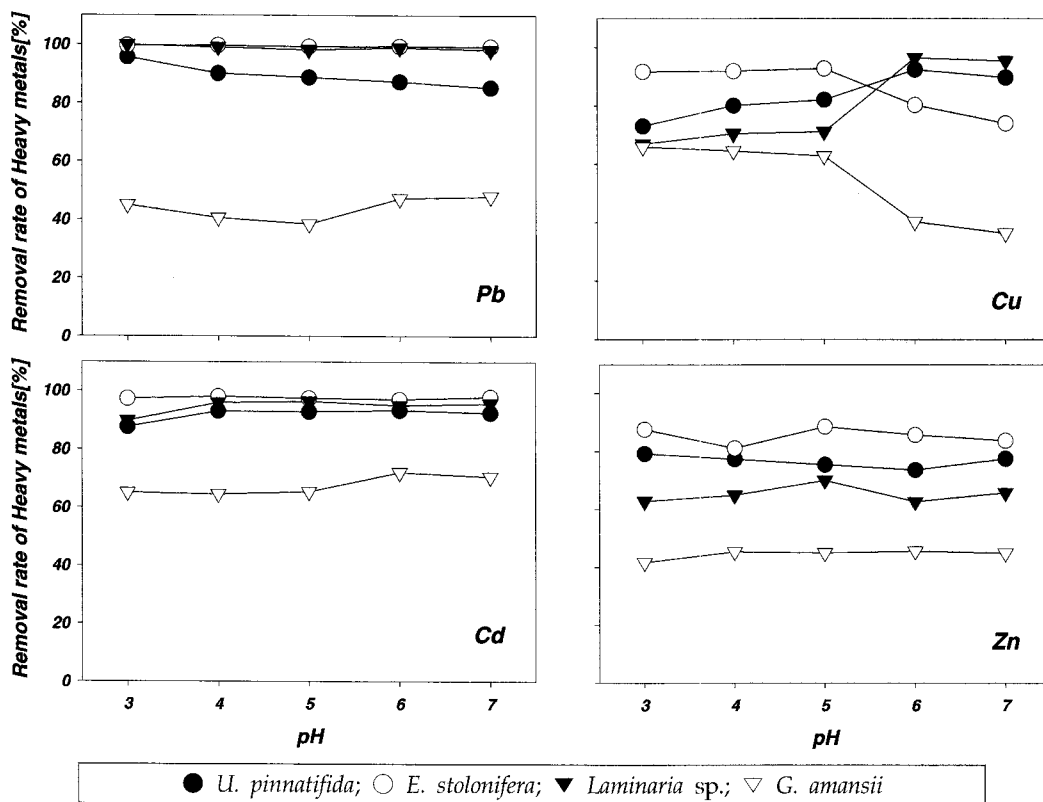


Fig. 2. Effect of pH on heavy metal biosorption by the seaweeds.

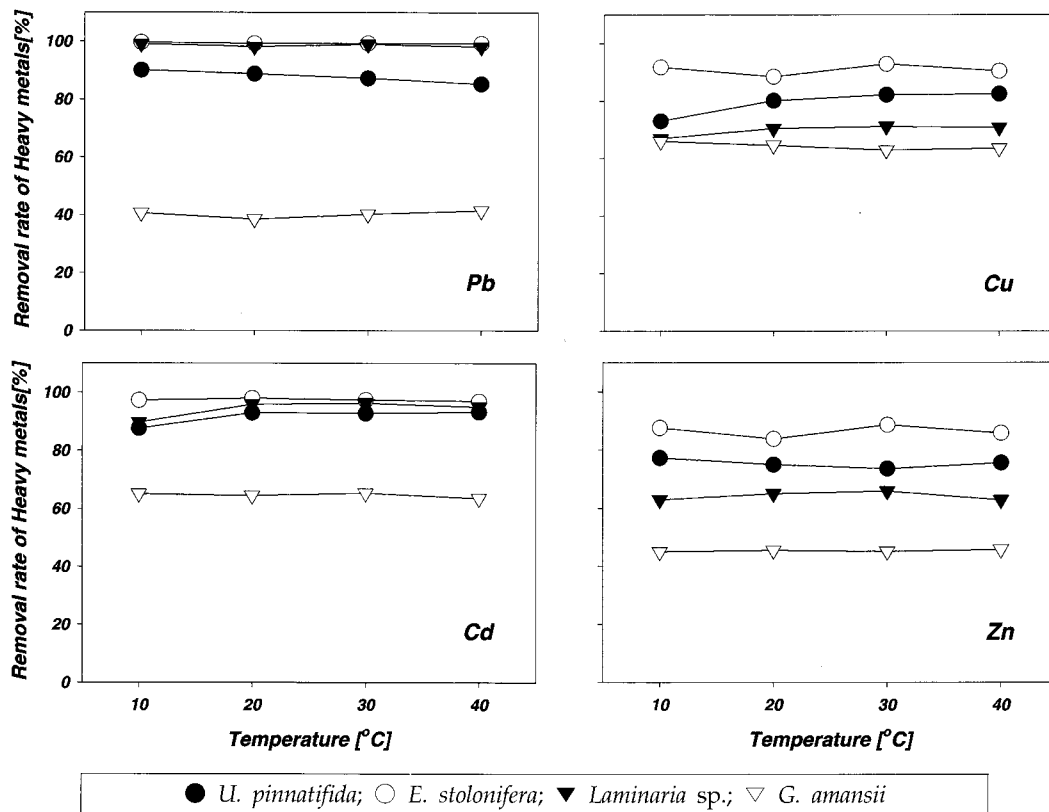


Fig. 3. Effect of temperature on heavy metals biosorption by the seaweeds.

와 중금속 종류에 따라서 약간의 차이는 있으나 전반적으로 pH 3~7 범위 영역에서 중금속 흡착변화가 크지 않았으며, pH가 낮은 강산의 조건에서는 중금속이 흡착할 수 있는 작용기가 파괴되어 흡착량이 감소하기 때문에<sup>20,22)</sup>, 해조류의 지속적인 안정성 유지 등의 문제를 고려할 때 최적 pH는 5~6 범위가 적당할 것으로 생각되었다.

그리고 온도에 따른 중금속 흡착양상은 전반적으로 10~40°C 범위에서 큰 차이없이 일정한 경향을 보였다(Fig. 3). 살아있는 생체에 대한 중금속의 흡착반응은 온도에 영향을 받으며 살아있는 생체 내 중금속 흡착은 거의 대부분이 흡열 반응이기 때문에 온도가 증가할수록 중금속 흡착력도 증가하는 것으로 알려져 있다. 그러나 죽어있는 생체에 의한 중금속 흡착은 거의 대부분이 물리적인 흡착과정에 의하여 일어나기 때문에 중금속 흡수 평형상수가 온도에 크게 의존하지 않으므로 중금속의 흡착은 온도에 거의 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다<sup>23-26)</sup>. 본 실험에서 해조류에 의한 중금속의 흡착 과정도 거의 대부분이 물리적인 흡착에 기인된 것으로 온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

이상의 결과들을 종합적으로 검토한 결과 전체적인 중금속 흡착능력이 해조류중 *U. pinnatifida*가 가장 높았으며 이후의 실험은 *U. pinnatifida*만을 대상으로 실험하였다.

### 흡착등온식

*U. pinnatifida*를 흡착제로 사용하여 중금속 농도를 10~200 mg/ℓ 으로 달리한 용액에 처리한 후 용액 내 중금속 잔존농도를 Freundlich와 Langmuir 흡착등온식을 이용하여 각각의 중금속 파라미터를 구하였다(Table 2, 3). Langmuir 흡착등온식은 흡착표면의 에너지 분포가 비교적 균일한 비기능성 고분자 흡착체에 의한 흡착이 가장 적절하다고 알려져 있으며<sup>27)</sup>, 반면에 활성탄과 같이 흡착표면의 에너지가 불균일하게 분포되었을 경우 Freundlich 등온식이 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 Freundlich 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식이 이론적인 배경을 가지고 유도된 흡착등온식이 반면, 이론적 배경이 없는 경험적으로 얻어진 실험적인 등온식이라는 한계를 가진다. Table 2와 Table 3에서와 같이 중금속 흡착시 Langmuir 모델에 의한 상관계수  $r^2$ 의 값이 0.95, 0.99, 0.99 및 0.99로서, Freundlich 모델에 대한 상관계수  $r^2$ 의 값의 0.96, 0.97, 0.95 및 0.87보다 약간 높아 본 연구결과는 Langmuir 모델에 적용이 잘 되는 것을 알 수 있었다. Langmuir 상수인  $b$ 값은 흡착 친화도를 나타내며 이 값이 클수록 흡착 친화도가 크다는 것을 의미 한다<sup>13)</sup>. 따라서 Cu, Cd 및 Zn에 비해서 Pb가 상당히 흡착 친화도가 큰 것을 알 수 있었다.

*U. pinnatifida*를 흡착제로 사용하여 얻은 실험결과와 Freundlich와 Langmuir 흡착등온식을 이용하여 구한 파라

미터(Table 2, 3)를 사용하여 계산한 결과를 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 본 연구결과는 Langmuir 흡착 등온식이 잘 적용되었기 때문에, 단분자층을 이루는 화학흡착으로 생각되었다. 따라서 본 실험에 사용한 미역같은 생물흡착제는 Pb 흡

착의 경우 무기질 흡착제에서와 유사하게 단순흡착으로 생물질 전체에 대해서 중첩되어 흡착하지 않고 균일하게 흡착되는 것으로 보여지며<sup>28)</sup>, 이러한 결과들을 종합해서 중금속 농도범위에 따른 한계범위를 설정하여 등온흡착식을 적용시키면 매우 높은 중금속 처리 효율을 나타낼 것으로 판단된다.

**Table 2. Langmuir constants for biosorption of heavy metals by the *Undaria pinnatifida***

| Parameter  | Heavy metals |      |      |      |
|------------|--------------|------|------|------|
|            | Pb           | Cu   | Cd   | Zn   |
| $q_m^{a)}$ | 6.97         | 3.20 | 4.03 | 1.28 |
| $b^{b)}$   | 3.50         | 0.38 | 0.19 | 0.55 |
| $r^{2c)}$  | 0.95         | 0.99 | 0.99 | 0.99 |

<sup>a)</sup> $q_m$  : amount of heavy metals adsorbed per unit weight of adsorbent, mg/g, <sup>b)</sup> $b$  : constant related to the energy of net enthalpy of adsorption, <sup>c)</sup> $r$  : particle radius, cm.

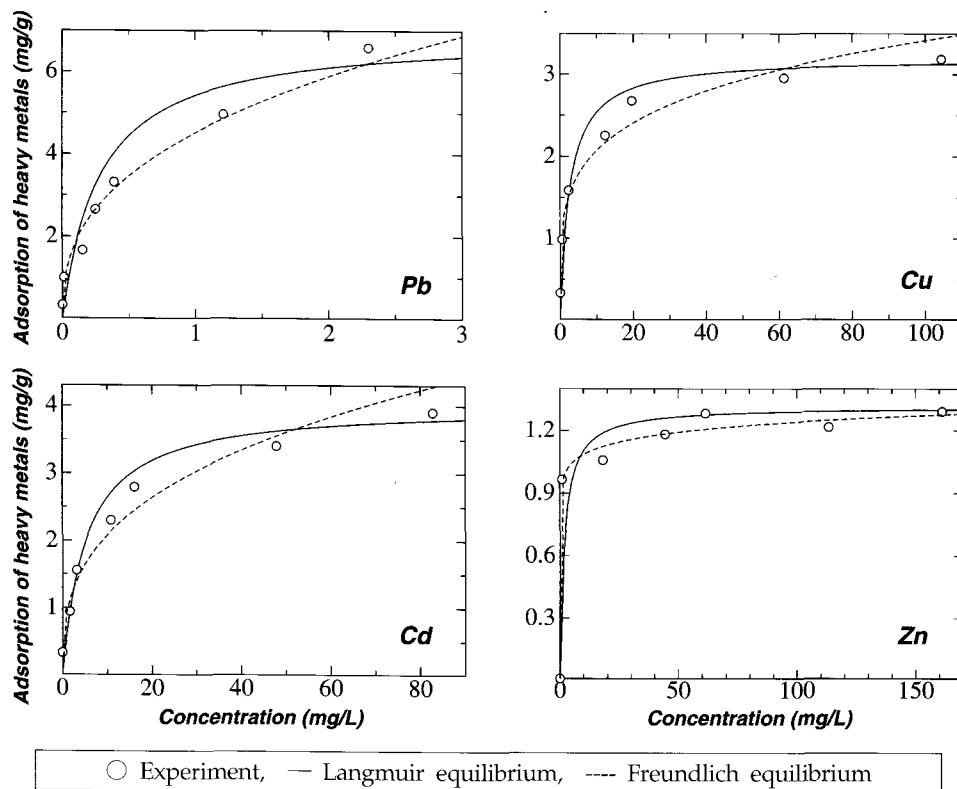
**Table 3. Freundlich constants for biosorption of heavy metals by the *Undaria pinnatifida***

| Parameter  | Heavy metals |      |      |      |
|------------|--------------|------|------|------|
|            | Pb           | Cu   | Cd   | Zn   |
| $K^{a)}$   | 4.51         | 1.25 | 0.95 | 0.95 |
| $1/n^{b)}$ | 0.38         | 0.22 | 0.34 | 0.06 |
| $r^{2c)}$  | 0.96         | 0.97 | 0.95 | 0.87 |

<sup>a)</sup> $K$  : indicator of sorption capacity, <sup>b)</sup> $1/n$  : adsorption intensity, <sup>c)</sup> $r$  : particle radius, cm.

**타 중금속 이온과의 공존상태에서의 흡착능력**

*U. pinnatifida*의 다성분계 중금속 처리효율은 중금속이 단성분계로 존재할 경우보다 다성분계로 여러 가지 중금속이온이 공존할 경우 흡착효율은 감소되었으며, 감소정도는 중금속 종류에 따라 큰 차이가 났다(Fig. 5). 중금속 이온이 공존하는 경우에 흡착효율이 감소하는 것은 흡착제의 표면에서 중금속간에 경쟁결합을 하는 것을 나타낸다<sup>29)</sup>. 중금속 초기 농도에 따른 흡착비율은 초기농도가 100 mg/ℓ의 경우가 50 mg/ℓ의 경우에 비하여 더 크게 감소되었다. Pb의 경우 Pb만 100 mg/ℓ 농도로 존재하는 단성분계의 Pb 흡착율은 약 99.7%였고 여러 가지 중금속 이온이 각각 100 mg/ℓ 농도로 공존하는 다성분계의 Pb 흡착율은 93.8%로서 크게 차이가 나지 않았다. Cu, Cd 및 Zn의 경우는 100mg/ℓ에서의 흡착율이 단성분계가 각각 79.4%, 83.9% 및 38.5%였으나 다성분계에서는 각각 50.7%, 27.3% 및 9.3%로서 단일로 존재할 경우에 비하여 중금속이온이 공존하는 경우에 중금속흡착율이 각각 28.7%, 56.6% 및 29.2%씩 감소하였다. Yan과 Viraraghavan<sup>30)</sup>은 *Mucor rouxii*를 이용한 Pb, Cd,



**Fig. 4. Equilibrium isotherms of heavy metals on the *Undaria pinnatifida*.**

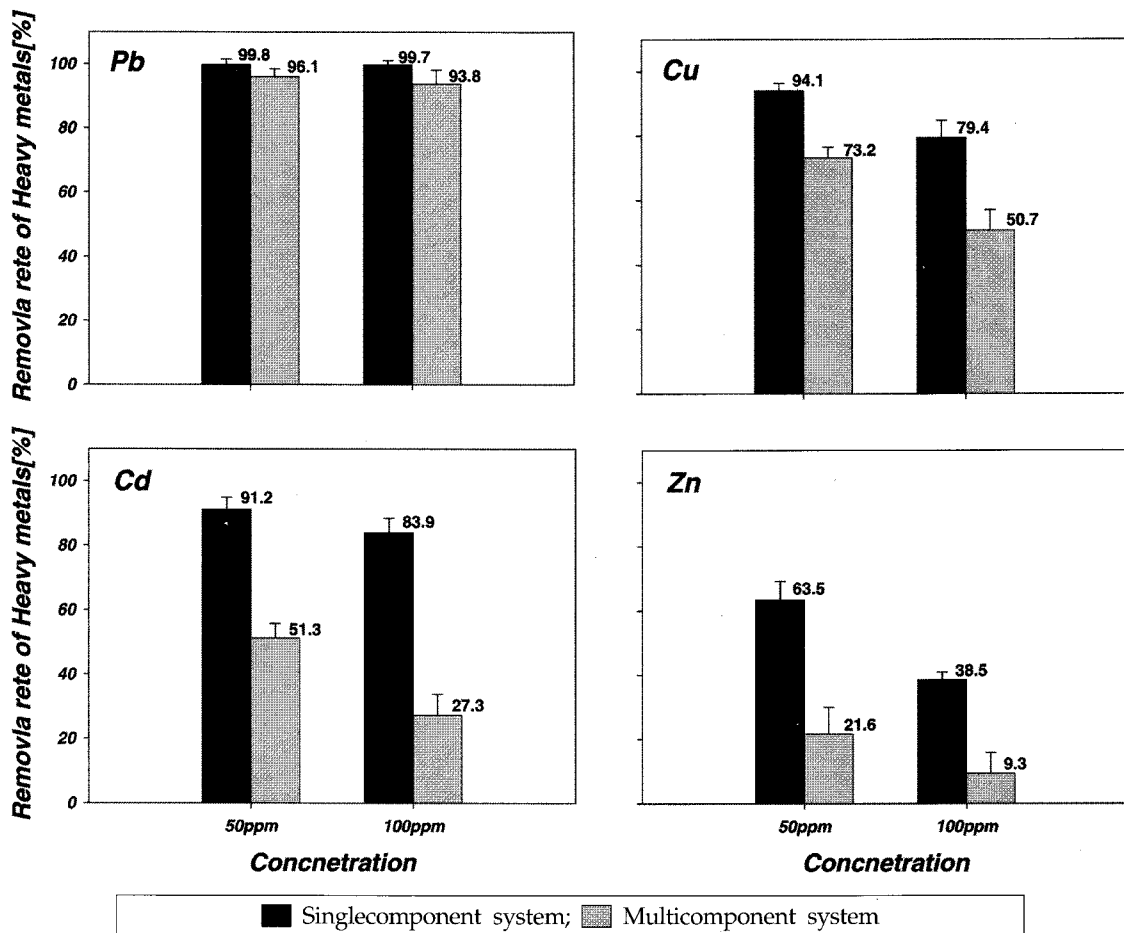


Fig. 5. Heavy metals uptake efficiency of *Undaria pinnatifida* with single component system and multicomponent system.

Ni 및 Zn의 흡착에서 Pb는 복합중금속의 경우에도 흡착량이 거의 감소하지 않거나 오히려 증가하여 다른 중금속의 흡착경향에 따르지 않는다고 하였으며, 또한 단일 중금속의 경우에 비해서 복합중금속의 흡착시 전체흡착량의 증가를 볼 수 있었는데, 이는 본 연구결과에서 Pb의 흡착량이 거의 감소하지 않는 것과 복합중금속의 경우에서도 전체흡착량이 증가한 결과와 유사하였다.

**U. pinnatifida의 재사용에 따른 중금속 흡착성능 변화**

중금속탈착에 사용된 탈착제별 중금속 탈착효율을 조사한 기 발표 연구결과<sup>1)</sup>에서 탈착제 종류에 따른 중금속 탈착효율은 전반적으로 NTA>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>HCl>EDTA순으로 높은 것으로 조사되었으며, 또한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 경우는 전반적으로 탈착율이 고르고 높은 수준을 유지하였으나, Pb에 대한 탈착율이 상당히 낮았고, HCl의 경우는 미역 흡착제가 팽창하는 현상이 나타났으므로 본 실험에서는 NTA가 가장 적합한 탈착제로 판단되어 NTA를 이용하여 흡착-탈착 cycle을 수회 반복하면서 중금속 흡착 양상을 조사하였다.

*U. pinnatifida*에 중금속을 흡착시키고 여기에 다시 흡착된

중금속을 NTA로 탈착시킨 다음, 탈착된 흡착체에 중금속을 재흡착시키는 흡착-탈착 cycle을 10회 반복하면서 *U. pinnatifida*의 반복 사용에 따른 중금속 흡착효율(Fig. 6)은 첫 번째 사이클에서 두 번째 사이클로 되면서 흡착효율이 약간씩 감소되었고, 두 번째 사이클 이후부터 열 번째 사이클까지 별 차이 없이 거의 일정한 중금속 흡착능력을 보였다. Suh 등<sup>30)</sup>은 *Sargassum horneri*를 이용한 Pb의 흡착 연구에서 HCl과 HNO<sub>3</sub>등의 산을 탈착제로 사용하여 6회까지 흡착과 탈착을 반복 하였을 때 Pb 흡착량은 1회 때 보다는 약간 감소하였지만 2회 이상 계속 사용하여도 거의 일정하게 유지되었다고 하였으며, 이는 두 번째 사이클부터 흡착용량이 감소해서 계속 일정하게 유지되는 본 연구결과와 비슷한 경향을 보여주었다. 따라서 기존의 흡착제에서 문제시 되었던 흡착제의 재사용은 반복사용에 따른 약간의 흡착효율 감소 현상의 보완과 흡착제의 지속적인 안정화 유지를 위하여 흡착제 재사용 전에 작용기를 치환시켜주는 방법과 처리시간을 늘리는 방안 등을 보완하면 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

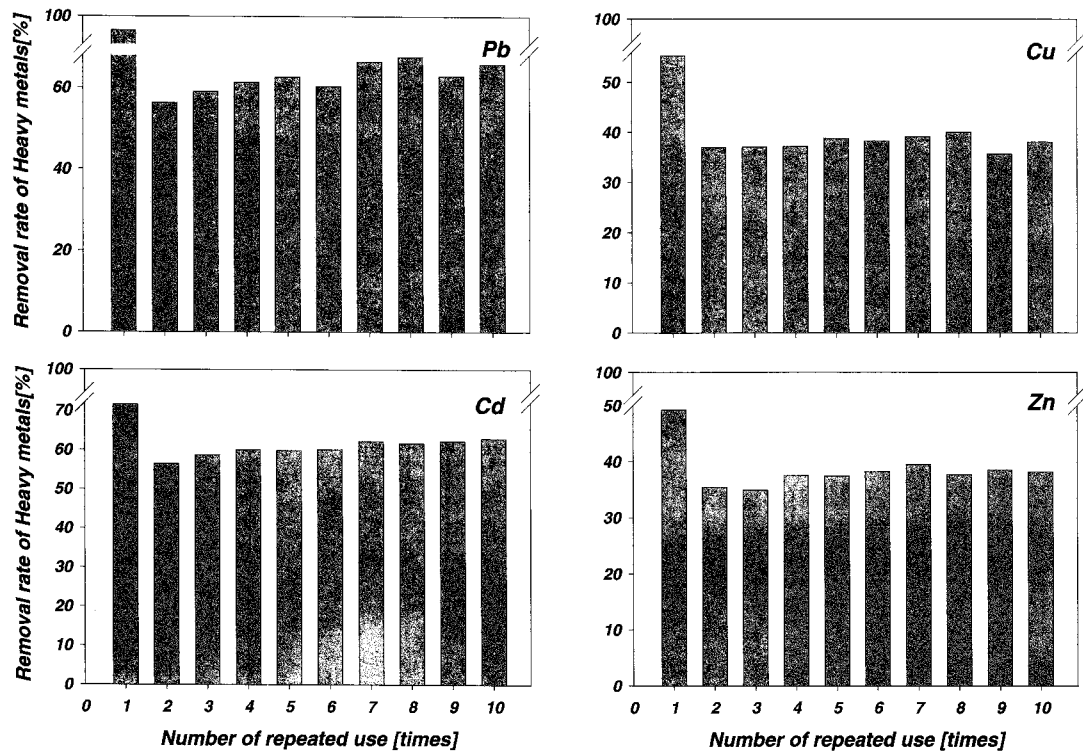


Fig. 6. Heavy metal uptake efficiency difference with adsorption-desorption repetition.

요 약

참고문헌

생물흡착현상을 이용한 중금속오염폐수 처리기술 개발을 위한 기초연구로서 중금속흡착능이 있는 것으로 알려진 *U. pinnatifida*, *E. stolonifera*, *Laminaria sp.*, *G. amansii* 등 4종의 해조류를 대상으로 중금속 흡착 특성을 조사하였다.

해조류 종류별 중금속 흡착능력은 *U. pinnatifida* ≥ *E. stolonifera* ≥ *Laminaria sp.* > *G. amansii* 순이었으며, 중금속 100 mg/ℓ 농도에서 Pb는 93~99% 정도 흡착이 되었고, Cu와 Cd는 70~80% 정도 흡착되었다. CaCl<sub>2</sub>을 이용하여 해조류의 작용기를 치환함으로써 중금속 흡착 및 탈착능력이 개선되었으며, 온도와 pH에 따른 중금속 흡착 변화는 큰 차이가 없었다. *U. pinnatifida*의 중금속 흡착은 Freundlich 흡착등온식 보다는 Langmuir 흡착등온식에 잘 일치하였고, Cu, Cd 및 Zn에 비해서 Pb가 상당히 흡착친화도가 큰 것으로 나타났다. *U. pinnatifida*의 중금속별 흡착효율은 다성분계 중금속일 때가 단성분계일 때 보다 감소하였으며, 탈착제로서 NTA를 처리하였을 때 흡착된 중금속의 탈착효율이 가장 높았다.

감사의 글

이 논문은 2004년 순천대학교 학술연구비 공모과제로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

1. Cho, J. S., Park, I. N., Heo, J. S., and Lee, Y. S. (2004) Biosorption and desorption of heavy metals using *Undaria sp.*, *Kor. J. Environ. Agric.* 23(2), 92-98.
2. 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.
3. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1989) Accumulation of cobalt by marine alga, *Biotechnology and Bioengineering.* 33, 809-814.
4. Gadd, G. M. (1988) Accumulation of metals by microorganisms and algae. In *Biotechnology 6b : Special Microbial Processes*, Rehm, H. J. (Ed.). VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim. Germany. 401-433.
5. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1990) Biosorption by algal biomass. *Biosorption of heavy metals*. Volesky, B (Ed.). CRC Press. Inc., Boca Raton. FL. 173-198.
6. Volesky, B. and Holan, Z. R. (1995) Biosorption of heavy metals, *Biotechnology Progress.* 11(3), 235-250.
7. Leusch, A., Holan, Z. R., and Volesky, B. (1995) Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)



- by chemically-reinforced biomass of marine algae, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, 279-288.
8. Volesky, B. (1994) Advances in biosorption of metals : Selection of biomass types, *FEMS Microbiology Reviews.* 14, 291-302.
  9. Kim, Y. H., Yoo, Y. J., and Lee, H. Y. (1995) Characteristics of lead adsorption by *Undaria pinnatifida*, *Biotechnol. Lett.* 17(3), 345-350.
  10. Holan, Z. R. and Volesky, B. (1994) Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae, *Biotechnol. Bioeng.* 43(11), 1001-1009.
  11. Lister, S. K. and Line, M. A. (2001) Potential utilization of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways, *Bioresour. Technol.* 79, 35-39.
  12. Matheickal, J. T. and Yu, Q. (1999) Biosorption of lead (II) copper (II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technology.* 69, 223.
  13. Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40(9), 1361-1403.
  14. 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.
  15. Derenne, S., Largeau, C., Wein, A. B., Hetenyi, M., Bardoux, G., and Mariotti, A. (2000) Origin of variations in organic matter abundance and composition in a lithologically homogeneous maar-type oil shale deposit, *Org. Geochem.* 31, 787-798.
  16. Yang, J. and Volesky, B. (1999) Cadmium biosorption rate in protonated *Sargassum* biomass, *Environ. Sci. Technol.* 33, 751-757.
  17. Kuh, S. E. and Kim, D. S. (2001) Studies on the Characteristics of Cadmium Biosorption by *Undaria pinnatifida*, *J. of KSEE.* 23(12), 2065-2075.
  18. Suh, K. H., Ahn, K. H., and Cho, M. C. (1999) Biosorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cr^{3+}$  by using *Sargassum hornei*, *J. of the Korean Environmental Sciences Society.* 8(3), 387-391.
  19. Doyle, R. J., Matthews, T. H., and Streips, U. N. (1980) Chemical basis for selectivity of metal ions by the *Bacillus subtilis* cell wall, *J. Bacteriol.* 143(1), 471-480.
  20. Guibal, E., Roulph, C., and Cloirec, P. L. (1992) Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor Miehei* : pH effect on mechanisms and performances of uptake, *Wat. Res.* 26, 1139-1145.
  21. Flemming, C. A., Ferris, F. G., Beveridge, T. J., and Bailey, G. W. (1990) Remobilization of toxic heavy metals adsorbed to bacterial wall-clay composites, *Appl. Environ. Microbiol.* 56(10), 3191-3203.
  22. Fourest, E. and Roux, J. C. (1992) Heavy metal biosorption by fungal mycelial by-products: mechanism and influence of pH, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37, 399-403.
  23. Kuyucak, N. and Volesky, B. (1988) Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions, *Biotechnol. Lett.* 10(2), 137-142.
  24. De, R. and Gadd, G. M. (1987) Copper adsorption by *Rhizopus arrhizus*, *Cladosporium resinae* and *Penicillium italicum*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 26, 84-90.
  25. Makaskie, L. E. and Dean, A. C. R. (1984) Heavy metal accumulation by immobilized cells of a *Citrobacter* sp., *Biotechnol. Lett.* 6(2), 71-76.
  26. Sakaguchi, T., Nakajima, A., and Horikoshi, T. (1981) Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XVIII. Accumulation of molybdenum by green microalgae, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 12, 84-89.
  27. Ruthven, D. W. (1984) Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley & Sons, U.S.A.
  28. Lee, M. G., Suh, J. H., Kam, S. K., Lee, D. H., and Oh, Y. H. (1997) Characteristics of lead biosorption by biosorbents of marine brown algae, *J. of the Korean Environmental Sciences Society.* 6(5), 531-539.
  29. Suh, K. H., Ahn, K. H., Kim, B. J., Cho, J. K., Jin, H. J., and Hong, Y. K. (1999) Biosorption and desorption of Pb by using *Sargassum horneri*, *J. Korean Fish. Soc.* 32(2), 333-337.
  30. Yan, G. and Viraraghavan, Y. (2003) Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*, *Water Research.* 37, 4486-4496.